ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 JANVIER 1908.

PRÉSIDENCE DE M. HENRI BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Note sur la densité du graphite, par MM. **H. Le Chatelier** et **S. Wologdine**.

Le développement des études de Chimie organique a eu une répercussion parfois regrettable sur les travaux de Chimie minérale. On s'est trop souvent laissé aller à admettre, sans preuves expérimentales suffisantes, la variabilité indéfinie des proportions suivant lesquelles les combinaisons chimiques se produisent, ou encore une multiplicité exagérée des polymérisations successives d'un même corps. Il nous a semblé intéressant de soumettre à un examen critique quelques-uns des faits admis dans cet ordre d'idées. Nous nous sommes adressés d'abord à un corps simple, le carbone, dont les polymérisations multiples sont acceptées aujourd'hui presque sans discussion. La seule base expérimentale de cette opinion générale repose sur les variations de densité considérables signalées entre les différents échantillons d'une même variété de carbone, soit du carbone amorphe, soit du graphite, soit du diamant. On trouve par exemple, dans les Ouvrages de Chimie, des densités variant pour le carbone amorphe de 1 à 1,6, pour le graphite de 1,8 à 2,6 et pour le diamant de 3 à 3,5.

De nouvelles déterminations de la densité du carbone nous ont semblé pouvoir présenter quelque utilité pour les deux raisons suivantes : d'une part, la constance du pouvoir calorifique de chacune des trois variétés du carbone n'a jamais été mise en doute; cette constance semble cependant difficilement compatible avec les variations de densité admises; d'autre part, la détermination des densités des corps poreux présente des difficultés

expérimentales sérieuses et il peut subsister quelques doutes sur certaines des mesures publiées.

Des trois variétés de carbone, nous avons cru devoir choisir le graphite. Le carbone dit *amorphe* n'est pas une matière définie; la présence de l'hydrogène y est constante et son état de combinaison inconnu. Pour le diamant, par contre, des expériences déjà très nombreuses donnent des densités comprises entre 3,50 et 3,51, c'est-à-dire pratiquement identiques. On est en droit de négliger les quelques mesures discordantes. Le graphite, au contraire, paraît constituer une espèce chimique bien déterminée et les mesures de densité ont été aussi nombreuses que discordantes.

Nos expériences ont porté sur des échantillons de provenances très différentes :

1° *Graphite Acheson.* — Graphite artificiel extrêmement pur, préparé au four électrique en partant d'anthracite très impur. Les parties triées renferment jusqu'à 99,9 pour 100 de carbone, toutes les matières minérales des cendres de l'anthracite ayant disparu par volatilisation pendant la fabrication. Par places cependant, on trouve dans de petites cavités quelques cristaux de carborundum. Il faut, bien entendu, les éliminer avant toute mesure. La légèreté de ce graphite est extrême, il flotte sur l'eau avec une densité apparente de 0,8.

2° *Graphite de Ceylan.* — Graphite provenant d'un des gisements les plus importants de ce corps. Il se présente en lamelles cristallines et foisonne après attaque à l'acide nitrique fumant. L'échantillon étudié renfermait 2,5 pour 100 de cendres.

3° *Graphite de l'Australie méridionale.* — Matière noirâtre sans apparence cristalline, très impure.

4° *Graphite de Mugrau* (*Bohême*). — Masse compacte terne assez molle, montre de petits cristaux, proportion de cendres notable.

5° *Graphite de Scharzbach* (*Bohême*). — Même aspect que le précédent, très tendre et très impur.

6° *Graphite du commerce.* — Masse compacte obtenue industriellement par compression après addition d'une matière grasse; plus dur et plus brillant que les deux précédents; cendres très alumineuses.

7° *Graphite d'Omenask* (*Groenland*). — Lamelleux, très dur, brillant, cendres très alumineuses.

8° *Graphite de la fonte* (*provenance inconnue*). — Contient beaucoup de fer et un peu de silicium.

La méthode employée pour la détermination de ces densités repose sur l'emploi des liquides lourds. On s'est servi de mélanges de bromure d'acétylène et d'éther. Le premier de ces liquides était dilué avec le second jusqu'au moment où l'échantillon de graphite étudié tombait au fond du mélange. On faisait alors le vide au-dessus du liquide, de façon à chasser

d'abord l'air contenu dans les pores de la matière solide et ensuite à évaporer l'excès d'éther de façon à ramener la densité du liquide à être égale à celle du graphite. On rétablissait de temps en temps la pression atmosphérique et l'on observait si le graphite flottait indifféremment à toute hauteur dans le liquide. Une fois ce résultat atteint, on laissait encore le graphite immergé pendant quelques heures, puis on procédait à la mesure de la densité du liquide, égale à celle du graphite. On se servait, pour cette mesure, d'un flotteur en verre, dont le volume était déterminé par des pesées parallèles faites dans l'eau distillée. Les densités données ci-dessous ont été obtenues entre les températures de 14° et 18°. Elles sont rapportées au poids d'un même volume d'eau mesurée à 4°.

Dans une première série d'expériences, les différents échantillons de graphite avaient été simplement desséchés à l'étuve à 120° avant d'être immergés dans le liquide et soumis à l'action du vide.

Voici les résultats :

Acheson	1,62	Scharzbach	2,36
Ceylan	2,25	Omenask	2,06
Australie	2,66	Commerce	2,37
Mugrau	2,44	Fonte	2,25

Les écarts entre ces différentes densités sont de l'ordre de grandeur de ceux qui avaient été signalés dans les expériences antérieures. Les chiffres les plus forts se rattachent, comme on le voit, à l'aspect des cendres, à la présence de matières ferrugineuses.

Dans une seconde série d'expériences, on fit subir au préalable aux différents graphites une purification par attaque à l'acide nitrique fumant. Ensuite, suivant les cas, on se contenta simplement de dessécher le graphite après lavage; d'autres fois, on le chauffa au rouge sombre, température suffisante pour amener le foisonnement de certaines variétés.

Les écarts entre les nouvelles densités ont été plus grands encore qu'avant traitement. Les graphites foisonnés ont présenté des densités relativement faibles, descendant jusqu'à 1,10 pour le graphite de la fonte.

Le foisonnement paraît tenir à une simple exfoliation du graphite. Ce corps est constitué le plus souvent par des lamelles extraordinairement fines, comme celles de l'argile plastique, c'est-à-dire indiscernables au microscope et ayant par suite dans leur plus grande dimension moins de $\frac{1}{10000}$ de millimètre. La séparation de ces lamelles par le dégagement de très petites quantités de matières gazeuses interposées entre elles

suffit pour produire un gonflement apparent énorme. Cette finesse des lamelles du graphite est encore démontrée par une expérience d'Acheson, qui obtient la suspension indéfinie de ce corps dans l'eau, comme M. Schlœsing l'avait fait pour le kaolin, au moyen d'une addition de certaines matières solubles, le tanin par exemple.

Une troisième série d'expériences a été faite en employant la méthode de purification indiquée par Moissan, c'est-à-dire une fusion à la potasse suivie de lavages répétés aux acides. Les résultats n'ont pas été plus concordants.

Il est facile, au cours des expériences, de se rendre compte de l'inexactitude certaine des mesures ainsi faites. Toutes les fois qu'on recommence le vide, on voit de nouvelles bulles de gaz se dégager et la densité augmenter un peu sans que rien n'indique la proximité d'une valeur limite ; il reste certainement de l'air emprisonné dans les pores du graphite. Un raisonnement très simple d'ailleurs montre l'inefficacité du vide pour enlever l'air d'un corps à pores très fins immergé dans un liquide. Dans le cas du graphite, ces pores doivent être du même ordre de grandeur que les lamelles elles-mêmes, c'est-à-dire inférieurs à $\frac{1}{10000}$ de millimètre; pour faire sortir une bulle de gaz d'un tube de ce diamètre plongeant dans un liquide, il faut une différence de pression de plus de 10^{atm}. Le vide seul est donc absolument sans effet. S'il convient pour les poudres usuelles, c'est que les vides y sont généralement de l'ordre de grandeur du $\frac{1}{10}$ de millimètre et que l'absence de cohésion permet aux différents grains de se déplacer les uns par rapport aux autres. Les expériences de Graham sur la transpiration des gaz à travers les plaques de graphite donnent d'ailleurs la preuve directe de l'existence de ces pores et de leur finesse extrême.

Nous avons alors essayé d'expulser l'air par compression dans un cylindre d'acier. Nous avons employé des pressions variant de 2000^{kg} à 11000^{kg} par centimètre carré. Après la première compression, il reste souvent à l'intérieur de la matière de petites cavités où une partie de l'air chassé des pores est emprisonnée ; on s'en aperçoit au dégagement des bulles de gaz produit par le vide après immersion dans le liquide lourd. Mais, en écrasant la matière et recommençant la compression, on arrive à obtenir, après quelques opérations, une masse absolument compacte ne dégageant plus de gaz dans le vide.

Les mesures définitives de densité ont été faites sur des échantillons purifiés et comprimés dans les conditions suivantes :

Après une première attaque à chaud par l'acide azotique fumant, la matière lavée et séchée est fondue avec de la potasse au creuset d'argent, la température rouge sombre est maintenue 30 minutes. Après refroidissement, le contenu du creuset est repris par l'eau, puis attaqué par de l'acide chlorhydrique bouillant de densité 1,12. Finalement, le graphite est lavé, séché et calciné au rouge sombre. On s'est assuré que, par ce traitement, on obtenait l'élimination de la totalité de la silice, sans avoir besoin de recourir à l'acide fluorhydrique. Enfin, le graphite était comprimé à plusieurs reprises à 5000^{kg} par centimètre carré.

Le Tableau suivant donne le résultat des mesures successives faites et montre l'identité absolue de la densité de toutes les variétés de graphite, lorsqu'ils sont convenablement débarrassés de cendres et d'air interposés :

État de purification.	Acheson.	Ceylan.	Omenask.	Fonte.	Australie.	Mugrau.	Scharzbach.	Commerce.
Naturel, séché à 120°	1,62-2,05	2,25	2,06	2,246	2,66	2,44	2,36	2,375
» chauffé au rouge sombre	»	2,25	2,18-2,19	2,22	2,66	»	2,32	2,37
Attaqué par acide azotique, séché	1,87	2,263	2,16	2,26	2,65	2,44	2,254	2,375
» » » foisonné	»	2,23	»	1,10	»	»	»	»
Naturel, comprimé	2,194	2,25	»	»	»	»	»	»
» recomprimé	2,219	2,25	2,22	»	»	»	»	»
Attaqué par acide azotique, comprimé	2,258-2,251	2,255-2,256	»	2,262	»	»	»	»
Purifié KOH, comprimé	**2,255**	**2,255**	**2,255**	»	**2,255**	**2,256**	**2,255**	**2,264**

Le graphite de Scharzbach avait donné, après la première purification à la potasse, une densité de 2,29, mais sa combustion dans l'oxygène laissa une proportion notable de cendres, accusant ainsi une purification incomplète ; après une seconde purification, on obtint le chiffre donné au Tableau.

Un second échantillon de graphite d'Australie, traité de la même façon que celui porté au Tableau, a donné une densité finale de 2,252, à peine différente de la première.

La densité la plus élevée trouvée pour le graphite du commerce doit être attribuée à une purification incomplète. C'est un mélange artificiel assez complexe pour lequel le procédé de purification reconnu convenable pour les graphites naturels n'est peut-être pas suffisant.

Conclusions. — 1° Tous les graphites naturels et artificiels donnent, après purification complète, une densité identique de 2,255 (eau à 4°), le graphite étant pris en moyenne à la température de 15°.

2° Le graphite foisonnant présente, avant ou après foisonnement, la même densité que le graphite ordinaire.

MICROBIOLOGIE. — *Sur l'utilisation de la tourbe pour l'épuration des eaux d'égout.* Note de MM. **A. Müntz** et **E. Lainé.**

Au cours de nos travaux sur la nitrification intensive ([1]), la tourbe nous était apparue comme un support extrêmement favorable au développement des organismes nitrifiants et nous avons appliqué cette aptitude à l'épuration des eaux d'égout. Cette épuration, en effet, est un phénomène d'oxy-

([1]) *Comptes rendus,* t. CXLII, p. 1241.

dation, en grande partie attribuable aux bactéries qui transforment l'ammoniaque en nitrates. Dans une Note précédente ([1]), nous avons exposé les premiers résultats de nos expériences sur l'obtention de lits bactériens d'une extraordinaire énergie.

Notre dispositif expérimental consistait en une colonne épuratrice de fragments de tourbe, sur une épaisseur de $0^m,50$, entre lesquels l'air pouvait circuler librement.

Malgré la faible épaisseur de ce lit oxydant, l'épuration de l'eau d'égout a été presque complète, avec une vitesse de passage de 1^{m^3} de liquide par mètre carré de surface et par 24 heures.

En augmentant la hauteur de la colonne de tourbe, nous pouvions espérer une épuration encore plus complète et plus rapide, par unité de surface du lit bactérien. Nous avons donné une hauteur de $1^m,60$ à la couche de tourbe, nous rapprochant ainsi, comme dispositif, de ce qui se pratique dans les lits à percolation. La tourbe que nous avons employée était celle qu'on extrait pour le chauffage. Elle était assez compacte, de texture fibreuse, et provenait des couches supérieures des tourbières de la Somme. Se présentant en briquettes, elle a été divisée en fragments anguleux de la grosseur approximative d'un œuf, puis trempée dans un lait de craie en poudre, destinée à saturer son acidité et additionnée de terreau de jardinier pour l'ensemencer de ferments nitrificateurs actifs.

L'eau d'égout, prélevée chaque jour dans le collecteur de la rue Censier, était placée dans une bâche et traversait ensuite, d'une façon continue, des récipients formant fosses septiques. Les matières grossières en suspension s'y déposaient avant d'arriver à la colonne de tourbe. La régularité du débit des liquides était assurée à l'aide d'un robinet à flotteur fixé sur la bâche, et l'on pouvait, à volonté, faire varier ce débit pour des périodes déterminées.

L'arrosage était intermittent. Nous avons en effet reconnu que, lorsqu'on effectuait un arrosage continu, il se formait, à la surface des fragments de tourbe, des amas glaireux de zooglées et de soufre précipité, qui diminuaient la perméabilité et pouvaient s'opposer à l'aération. Au moyen d'un siphon s'amorçant et s'arrêtant automatiquement, on réalisait la répartition des liquides à la surface du lit bactérien par intermittences de 3 à 5 minutes. On a ainsi évité cet inconvénient.

Cette installation a fonctionné sans interruption depuis le commencement

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXLIV, p. 466.

du mois de mai jusqu'au 15 décembre. A cette dernière date, l'activité épuratrice était encore aussi grande qu'au début.

Dans une première série d'essais, nous nous sommes attachés à déterminer la dose maxima d'eau résiduaire qui pouvait être traitée par unité de surface du lit épurateur. Nous avons progressivement augmenté la vitesse de passage jusqu'à ce que l'apparition de l'ammoniaque et l'augmentation des matières organiques dans l'eau épurée aient fixé la limite à laquelle on devait s'arrêter.

Jusqu'à une dose dépassant 3000[l] par mètre carré et par 24 heures, cette épuration a été parfaite, comme le montrent les chiffres suivants, qui donnent les résultats des dosages effectués sur l'eau sortant des fosses septiques, c'est-à-dire avant l'épuration, et sur la même eau après le passage sur la colonne de tourbe :

	27 mai.		28 mai.		30 mai.	
Volume épuré par mètre carré et par 24 heures...	3000[l]		3200[l]		3200[l]	
Par litre :	avant.	après.	avant.	après.	avant.	après.
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Azote ammoniacal	20,0	0	23,0	0	17,9	0
» organique	8,0	1,7	7,8	1,6	10,8	1,4
» nitrique	0	8,2	0	12,8	0	9,6
Oxydabilité par le permanganate en milieu acide	85	10,2	98	10,8	75	8,0
Oxydabilité par le permanganate en milieu alcalin	68	8,6	79	9,0	73	8,0

Les eaux sur lesquelles nous opérions avaient une composition voisine de la moyenne des eaux résiduaires de la ville de Paris; elles étaient un peu plus riches cependant en matières organiques, chargées des résidus de nombreuses tanneries et contenant des matières tinctoriales.

Malgré ces conditions plutôt défavorables, l'ammoniaque a complètement disparu; l'azote organique a été éliminé dans la proportion de près de 85 pour 100 et la matière organique totale, exprimée par l'oxygène qu'elle emprunte au permanganate de potasse, a diminué de 91 pour 100. L'eau épurée était parfaitement limpide et inodore et se conservait avec sa limpidité aussi bien en vase clos qu'au contact de l'air; par conséquent, elle était imputrescible.

La numération des organismes pouvant se développer sur la gélatine a donné par centimètre cube d'eau :

A la sortie des fosses septiques	3 000 000
A la sortie de la colonne épuratrice	363

Au point de vue de la composition chimique, avec un régime de plus de 3^{m^3} par mètre carré de surface et par jour, l'épuration sur le lit bactérien de tourbe a été plus parfaite que celle qu'on obtient sur des lits d'autres matériaux, comme les escarbilles, avec des débits qui ne dépassent pas $0^{m^3},400$ à $0^{m^3},500$ par le système des bassins de contact et $0^{m^3},750$ à 1^{m^3} par le système des lits à percolation. Au point de vue bactériologique, l'épuration a été comparable à celle qu'on obtient sur les champs d'épandage, qui ne peuvent traiter que 10^{l} à 15^{l} d'eau d'égout par mètre carré et par jour.

Quoique le débit que nous avons pu donner à notre lit épurateur fût extrêmement élevé, nous avons cherché à l'élever encore, jusqu'à la limite extrême à laquelle l'épuration devient incomplète. Il est en effet de grande importance, dans la pratique, de pouvoir traiter les plus grands volumes d'eau d'égout sur les surfaces les plus restreintes.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

	5 juin.		7 juin.		8 juin.		13 juin.		17 juin.	
Volume épuré par mètre carré et par jour.	4000l		4000l		4300l		5000l		3505l	
	avant.	après.	avant.	après.	avant.	après.	avant.	après.	avant.	après.
Par litre :	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Azote ammoniacal	24,4	1,4	18,8	0,3	21,3	2,2	17,5	2,4	23,3	11,5
» organique	15,4	1,9	12,0	1,5	9,8	2,0	10,5	4,7	12,1	6,1
» nitrique	0	12,8	0	8,3	0	8,2	0	7,2	0	3,1
Oxydabilité par le permanganate en milieu acide	132	10,8	86	11,0	92	11,2	84	14,0	106	23,2
Oxydabilité par le permanganate en milieu alcalin	103	8,2	73	5,6	68	9,6	71	11,8	87	20,0

Avec un débit voisin de 4^{m^3} par mètre carré de surface, l'épuration a encore été très satisfaisante, analogue à celle que donnent les champs oxydants formés d'escarbilles, avec une marche de 1^{m^3} d'eau par jour.

L'eau épurée est tout à fait limpide, inodore et imputrescible. Des poissons y vivent sans être incommodés et sans venir jamais respirer à la surface, ce qui indiquerait une mauvaise aération.

Mais, lorsque le débit journalier a atteint le chiffre énorme de 5^{m^3} par mètre carré, l'épuration s'est montrée trop incomplète pour être regardée comme satisfaisante. Les proportions d'ammoniaque restante étaient notables, ainsi que celles de l'azote organique et des matières carbonées. Cette eau, d'ailleurs inodore, était louche, et le louche s'accentuait lorqu'on la conservait à l'abri de l'air. Les poissons y vivaient encore, mais ils venaient fréquemment près de la surface : elle était donc peu aérée. La numération des bactéries dans ces eaux en a donné 58 520 par centimètre cube.

En résumé, dans les conditions de nos expériences, pour des eaux d'égout de composition ordinaire, le débit convenable a été de 3^{m^3} à 4^{m^3} par mètre carré et par jour.

Après les arrosages excessifs à raison de plus de 5^{m^3}, le lit bactérien de tourbe a de nouveau été mis au régime normal et, immédiatement, l'épuration est redevenue satisfaisante. Dans la pratique, le volume des eaux d'égout à épurer est loin d'être constant. Après des orages, par exemple, il augmente dans des proportions considérables. Cette faculté des lits bactériens de tourbe de pouvoir recevoir momentanément des arrosages très copieux, sans que la marche ultérieure de l'épuration soit compromise, constitue un avantage sérieux.

La concentration des eaux qui ont servi à nos essais est rarement dépassée dans les eaux résiduaires des villes qui possèdent le système d'égouts unitaires, dans lequel les eaux de pluie et les eaux de lavage des rues sont réunies aux eaux ménagères, aux eaux vannes et aux eaux industrielles. Avec le système séparatif, où les eaux vannes et les matières de vidange sont à épurer seules, leur concentration est notablement plus grande, mais leur volume est plus faible, et l'intensité de l'arrosage peut être réduite.

Nos recherches antérieures sur la nitrification (¹) nous ont montré qu'il était possible de faire nitrifier sur des lits de tourbe des solutions ammoniacales d'une concentration que n'atteignent en aucun cas les eaux d'égout. Cependant, nous avons essayé l'épuration d'eaux très chargées et, dans ce but, nous avons enrichi artificiellement les eaux d'égout ordinaires avec du purin provenant d'étables de vaches. Les chiffres suivants montrent les résultats obtenus :

	20 août. — Eau d'égout additionnée de 5 pour 100 de purin.		27 août. — Eau d'égout additionnée de 10 pour 100 de purin.	
Volume épuré par mètre carré et par jour	2500^l		2500^l	
Par litre :	avant.	après.	avant.	après.
	mg	mg	mg	mg
Azote ammoniacal	42,4	0	88,5	4,1
» organique	15,2	3,2	16,4	5,0
» nitrique	0	32,5	0	66,5
Oxydabilité par le permanganate en milieu acide	156	15,1	208	19,5
» » » alcalin	140	12,1	195	18,1

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 1240.

Les effluents étaient limpides, inodores et imputrescibles, bien que la proportion de matière organique résiduelle fût encore assez élevée. Cependant, les débits étaient encore considérables. On peut espérer que des eaux encore plus chargées pourraient être épurées si l'on réduisait l'intensité des arrosages ([1]).

Dans tous les cas observés au cours de nos études, une partie seulement de l'azote ammoniacal et organique qui disparaît se retrouve à l'état nitrique. Les actions oxydantes ne sont donc pas seulement dues aux bactéries nitrifiantes. D'autres organismes interviennent, qui brûlent, en même temps que la matière carbonée, les combinaisons azotées, en déversant l'azote à l'état gazeux dans l'atmosphère.

Cette élimination de l'azote est d'autant plus considérable que la matière carbonée est plus abondante. Dans ce cas, les ferments nitrificateurs, qui opèrent une transformation intégrale de l'ammoniaque en nitrates lorsque la matière organique est absente, se trouvent en concurrence avec les bactéries banales de la combustion, qui peuvent prendre la prédominance et éliminer de notables quantités d'azote à l'état libre. L'ammoniaque elle-même n'échappe pas à leur action.

Ce fait est mis en évidence par les chiffres suivants, dans lesquels les rapports de l'azote ammoniacal à la matière organique totale varient notablement :

		I.	II.	III.
Rapport de l'azote ammoniacal à la matière organique..		$\frac{1}{43,1}$	$\frac{1}{36,8}$	$\frac{1}{23.5}$
Pour 100 d'azote ammoniacal et organique disparu.....	Azote nitrifié.........	35,8	59,7	69,4
	Azote dégagé.........	64,2	40,3	30,6

L'épuration des eaux d'égout est donc un phénomène biologique d'une extrême complexité et dont l'allure est variable avec la composition, elle-même si changeante, du milieu, donnant la prédominance tantôt à telles espèces bactériennes, tantôt à telles autres.

Mais, dans toutes les conditions réalisées dans nos expériences, le support de tourbe a montré son efficacité comme lit bactérien destiné à l'épuration des eaux résiduaires.

M. **Mascart** fait hommage à l'Académie des *Procès-verbaux des séances du* Comité international des Poids et Mesures, *Session de* 1907.

([1]) M. Pottevin, en confirmant nos premiers résultats, avait déjà obtenu l'épuration d'eaux artificiellement enrichies (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 768).

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Ouvrage suivant :

Atlas météorologique pour l'année 1906, *d'après vingt-deux stations françaises,* par G. Eiffel. (Présenté par M. Mascart.)

ASTRONOMIE. — *Observation du passage de Mercure sur le Soleil à l'Observatoire de Rio de Janeiro.* Note de M. **Morize**.

Le passage de Mercure sur le Soleil du 14 novembre dernier a pu être observé à Rio en d'assez bonnes conditions. A l'heure prévue pour les premiers contacts, le ciel était découvert et le vent faible; mais vers 10^h du matin une couche de cirrus, qui allait s'épaississant, a rendu difficile l'observation.

L'instrument employé a été l'équatorial de 24^{cm}, avec objectif de MM. Henry frères, muni d'un oculaire divergent qui projetait sur un écran une image de 25^{cm} de diamètre. L'image de la planète a paru circulaire, très noire, bien plus que le noyau d'une superbe tache qui était au méridien central. On n'a pas aperçu de trace du ligament noir ni de tache lumineuse centrale.

Après 10^h l'état du ciel a empêché les observations physiques, et l'on a dû se contenter de déterminer les heures des deux derniers contacts, qui sont :

	Temps moyen civil de Rio de Janeiro.
	h m s
Premier contact externe......	7.33.10,6 (?)
Premier » interne......	7.34. 9,6
Deuxième » interne......	10.54.21,6
Deuxième » externe......	10.56.18,8 (?)

ASTRONOMIE. — *Observation du passage de Mercure des* 13-14 *novembre* 1907, *à Schio* (*Italie*). Note de M. **Fr. Faccin**. (Extrait.)

Le bord solaire était très ondulant et il a été impossible d'apercevoir Mercure hors du Soleil; l'observation du premier contact extérieur a été impossible et celle du premier contact intérieur a été difficile; dans un

instant de calme relatif, on a entrevu la goutte noire. Sur le Soleil, le disque de la planète a paru parfaitement rond, uniformément noir et beaucoup plus noir que les noyaux des taches qui formaient alors un groupe visible à l'œil nu; jamais il n'a été possible d'apercevoir ni auréole, ni point brillant.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la sommabilité des séries de Fourier.* Note de M. A. Buhl.

Dans les *Comptes rendus* (14 octobre 1907) et dans le *Bulletin* de M. Darboux (décembre 1907) j'ai donné une formule de sommabilité concernant la série de Laurent. Or on montre, dans tous les Traités d'Analyse, qu'une substitution de la forme $z = e^{i\omega}$ permet de passer de la série de Laurent à celle de Fourier. On peut donc, de la formule de sommabilité concernant la première série, déduire une formule concernant la seconde. Je me borne à rappeler ce fait intuitif et vais ici établir directement, dans le champ réel, une formule de sommabilité très générale concernant les séries de Fourier.

Soient les deux développements

$$(1)\qquad F(\theta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} F(\xi)\,d\xi + \frac{1}{\pi}\sum_1^\infty \int_0^{2\pi} F(\xi)\cos n(\xi-\theta)\,d\xi,$$

$$(2)\qquad f(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} f(\zeta)\,d\zeta + \frac{1}{\pi}\sum_1^\infty \int_0^{2\pi} f(\zeta)\cos n(\zeta-\tau)\,d\zeta.$$

Soient s_n la somme des $(n+1)$ premiers termes de (1) et c_n le $(n+1)^{\text{ieme}}$ terme de (2). Par des transformations élémentaires, on trouve que l'expression

$$(3)\qquad \pi^2 \sum_0^n \frac{c_n s_n}{f(\tau)}$$

est la somme de deux intégrales doubles qui, si l'on pose

$$\xi = \theta + 2u, \qquad \zeta = \tau + 2v,$$

deviennent

$$\int_{-\frac{\theta}{2}}^{\pi-\frac{\theta}{2}} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\pi-\frac{\tau}{2}} F(\theta+2u)\frac{f(\tau+2v)}{f(\tau)}\,\frac{\sin(n+1)(u+v)}{\sin(u+v)}\,\frac{\sin[u+n(u+v)]}{\sin u}\,du\,dv,$$

$$\int_{-\frac{\theta}{2}}^{\pi-\frac{\theta}{2}} \int_{-\frac{\tau}{2}}^{\pi-\frac{\tau}{2}} F(\theta+2u)\frac{f(\tau+2v)}{f(\tau)}\,\frac{\sin n(u-v)}{\sin(u-v)}\,\frac{\sin[u+(n+1)(u-v)]}{\sin u}\,du\,dv.$$

Admettons que $f(\tau)$ présente pour $\tau=\alpha$ un infini ne détruisant ni la continuité, ni la formule (2); je spécifie même que le rapport de $f(\alpha-\delta)$ à $f(\alpha+\delta)$ tend vers 1 quand δ tend vers zéro.

Étudions l'expression (3) où nous ferons tendre n vers l'infini et τ vers α.

Les intégrations en v ne sont à considérer qu'entre $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$; les autres parties sont finies et donnent des résultats nuls quand on les divise par $f(\alpha)$. Changeant v en $-v$ de $-\varepsilon$ à zéro, il ne reste que des intégrales en v de zéro à ε contenant le rapport de $f(\tau\pm 2v)$ à $f(\tau)$. Si l'on intègre de $\varepsilon'<\varepsilon$ à ε, on peut supprimer ledit rapport sous les intégrales en écrivant au dehors celui de $f(\tau\pm 2\eta)$ à $f(\tau)$, η étant compris entre ε' et ε. Quand ε' tend vers zéro, il en est de même de η et, comme d'autre part τ tend vers α, le rapport précédent diffère de 1 d'aussi peu qu'on le veut.

En résumé, et ceci est pour moi un premier théorème fondamental, *l'expression*

$$\lim_{\tau=\alpha}\sum_{n=0}^{n=\infty}\frac{c_n s_n}{f(\tau)} \tag{4}$$

ne dépend pas de f.

Il n'est pas impossible de déterminer complètement (4) en étudiant les intégrales doubles qui précèdent et qui généralisent l'intégrale simple de Dirichlet. Mais on peut aussi tourner la difficulté en profitant de l'invariance de (4) par rapport à f et calculer cette expression dans le cas d'une fonction sommatrice particulièrement simple. Je prendrai

$$f(\tau)=\frac{1}{2}+\frac{\sin(2n+1)\frac{\tau}{2}}{2\sin\frac{\tau}{2}}=1+\cos\tau+\ldots+\cos n\tau,$$

l'entier n croissant indéfiniment. La série ainsi obtenue, considérée d'ordinaire comme indéterminée, n'est cependant infinie que pour τ égal à zéro ou à 2π. De plus, ces deux infinis peuvent être assimilés à un seul en roulant le plan réel de façon à en faire un cylindre où les ordonnées d'abscisses zéro et 2π seraient confondues. L'expression (4) devient alors

$$\lim_{\tau=0}\frac{s_0+s_1\cos\tau+s_2\cos 2\tau+\ldots}{1+\cos\tau+\cos 2\tau+\ldots}=\lim_{n=\infty}\frac{s_0+s_1+\ldots+s_{n-1}}{n}.$$

Or, dans les *Mathematische Annalen*, t. LVIII, 1904, M. Fejér a établi que cette dernière limite était égale à $F(\theta)$.

Comme autre application élégante on peut partir de

$$f(\tau) = -\frac{1}{2}\log\left(2\sin\frac{\tau}{2}\right)^2 = \frac{\cos\tau}{1} + \frac{\cos 2\tau}{2} + \ldots,$$

ce qui donne

$$F(\theta) = \frac{\frac{s_1}{1} + \frac{s_2}{2} + \frac{s_3}{3} + \ldots}{\frac{1}{1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \ldots}.$$

En résumé, si l'on considère une suite de nombres α_n tendant vers α quand n croît indéfiniment et si l'on pose

$$S_n = \frac{c_0(\alpha_n)s_0 + c_1(\alpha_n)s_1 + \ldots + c_n(\alpha_n)s_n}{f(\alpha_n)},$$

on peut écrire

$$F(\theta) = S_0 + (S_1 - S_0) + (S_2 - S_1) + \ldots,$$

série trigonométrique dont l'indétermination *formelle* est considérable et qui jouit cependant de propriétés analogues à celles de la série de Fourier.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le choix de l'exposant de convergence pour les fonctions entières de genre infini.* Note de M. **A. Denjoy**, présentée par M. H. Poincaré.

Étant donnée une suite de zéros $a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots$, rangés par ordre de modules non décroissants avec $a_1 \neq 0$, lorsque la série $\frac{1}{|a_n|^k}$ diverge quel que soit k, parmi toutes les fonctions entières de la forme

$$\prod_1^\infty \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \ldots + \frac{1}{p_n}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{p_n}},$$

où p_n est un entier fonction de son indice, comment faut-il choisir la fonction p_n, pour que la fonction entière $F(z)$ correspondante rende dans les applications des services analogues aux produits canoniques de genre fini?

1° *Nous exigerons que l'exposant canonique p_n ne dépende que de la suite $r_1, r_2, \ldots, r_n, \ldots$ des modules des zéros.*

Supposons donc donnée seulement cette dernière suite. Si $M(r)$ désigne le maximum du module de $F(z)$ pour $|z| = r$, $M(r)$ dépendra évidemment

des arguments des zéros dont les modules seuls nous sont donnés. Ces arguments variant de toutes les façons possibles, $M(r)$ possède, pour chaque valeur de r, une certaine limite supérieure $P(r)$, qui ne dépend que de la fonction p_n choisie et de la suite r_n.

L'exposant canonique sera déterminé par cette condition que cette limite soit la plus petite possible.

Soient h défini par $r_h \leqq r < r_{h+1}$,

$$F_1(z) = \prod_1^h \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \ldots + \frac{1}{p_n}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{p_n}}, \qquad F_2(z) = \prod_{h+1}^{\infty};$$

$P_1(r)$ et $P_2(r)$ respectivement les limites supérieures de $|F_1(z)|$ et de $|F_2(z)|$ sur un cercle de rayon r, en sorte que $P = P_1 P_2$. L'ordre de grandeur de P est le plus grand des ordres de P_1 et de P_2.

Or, partant d'une fonction p_n arbitraire, si l'on augmente p_n, il se trouve que P_1 augmente et que P_2 diminue; si l'on diminue p_n, P_1 diminue et P_2 s'accroît.

L'exposant canonique sera donc évidemment celui qui donne aux deux produits P_1 *et* P_2 *le même ordre de grandeur.*

Les auteurs qui se sont occupés des fonctions de genre infini ont, en général, eu pour principal souci de réduire le reste P_2 de façon à le rendre aisément limitable (cela, en augmentant la convergence de la série, c'est-à-dire p_n); mais la valeur de P_1 rend alors trop fort l'ordre de $F(z)$.

Il ne paraît pas possible, sans autre hypothèse sur r_n que sa non-décroissance, de fixer p_n en toute généralité; r_n étant quelconque, nous considérerons une fonction $\varphi(r)$ croissante, telle que $\varphi(r_n) \geqq n$ (le signe $=$ pourra être pris pour une infinité de valeurs de n), et telle que $\frac{d \log \varphi(r)}{d \log r} = \chi(r)$ ne soit jamais décroissante. Ces hypothèses sont les plus générales qui aient été faites dans les divers travaux sur les fonctions de genre infini.

Avec cette seule hypothèse, *on peut dire que, sensiblement,*

$$p_n = \chi(r_n) = \frac{d \log \varphi(r_n)}{d \log r_n}.$$

D'une façon précise, si p_n est la partie entière de $(1+\alpha)\chi(n)$ (α fixe, arbitrairement petit), les limites supérieures sont $\varepsilon\varphi(r)^{1+\alpha}$ pour $\log P_1$ et $h\frac{\varphi(r)}{\alpha}$ pour $\log P_2$ (h fini, ε infiniment petit). P_1 est d'ordre supérieur à P_2.

Si p_n est la partie entière de $\chi(r_n) + \alpha$, le produit P_2 est convergent, et

$\log P_2 < \frac{h}{\alpha}\varphi(r)\frac{d\log\varphi(r)}{d\log r}$ (ici une hypothèse supplémentaire est nécessaire si l'on ne veut excepter une infinité de couronnes d'épaisseur totale finie). La limite supérieure de $\log P_1$ est $\varepsilon\frac{r^\alpha}{\alpha}\varphi(r)$. Cette fois (en supposant le genre infini), P_2 est d'ordre supérieur à P_1.

Si $\psi(r) = \varphi(r), \log\varphi(r)\ldots\log_{k-1}\varphi(r)[\log_k\varphi(r)]^{1+\alpha}$ est tel que $\frac{d\log\psi(r)}{d\log r}$ soit croissant; nous posons $p_n = \frac{d\log\psi(r_n)}{d\log r_n}$. On a

$$\log P_1 < \varepsilon\varphi(r)\log\varphi(r)\ldots\log_k^{1+\alpha}\varphi(r) \qquad \text{et} \qquad \log P_2 < \frac{h}{\alpha}\varphi(r)\log\varphi(r)\ldots\log_k\varphi(r).$$

[Les limites supérieures indiquées peuvent être atteintes pour une infinité de valeurs de r, si aucune hypothèse supplémentaire n'est faite sur $\varphi(r)$.] L'exposant actuel p_n est donc toujours trop fort.

Des hypothèses un peu plus précises et qui sont satisfaites *en particulier* toutes les fois que r_n est une fonction de n formée à partir de la fonction exponentielle et de la fonction logarithmique, par des combinaisons algébriques et des itérations arbitraires de ces fonctions, permettent, dans le cas du genre non fini, de prendre toujours

$$p_n \leqq \frac{d\log\varphi(r_n)}{d\log r_n} < p_n + 1 \qquad \text{avec} \qquad \varphi(r_n) = n,$$

et donnent pour $\log P(r)$ des limites encore plus voisines de $\varphi(r)$. Quel que soit r_n, l'exposant $\log n \log_2 n \log_{\lambda-1} n (\log_\lambda n)^{1+\varepsilon}$ est trop fort, et il est possible de choisir r_n assez lentement croissant pour que $\log h \ldots \log_\lambda h$ ne soit pas assez élevé. On a, en tous cas, pour limite supérieure du produit canonique formé avec les zéros de modules $r_1, r_2, \ldots, r_n$, l'expression $n\frac{d\log n}{d\log r}$.

Les considérations précédentes donneraient, dans le cas des fonctions de genre fini non entier, tous les résultats de MM. Lindelöf et Boutroux, et certains même plus généraux.

GÉODÉSIE. — *Sur la mesure des mouvements généraux du sol au moyen de nivellements répétés à de longs intervalles.* Note (1) de M. **Ch. Lallemand**, présentée par M. Bouquet de la Grye.

Depuis les âges primitifs, l'écorce terrestre est sujette à de lentes défor-

(1) Présentée dans la séance du 6 janvier 1908.

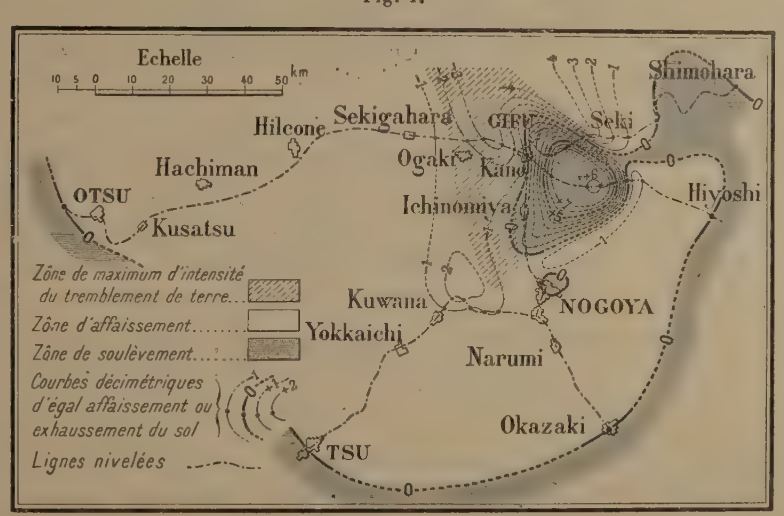
mations, dont la Géologie offre d'abondantes preuves, mais dont on possède peu ou point de mesures précises.

Dès 1867, pour combler cette lacune, l'Association géodésique européenne montrait, dans la répétition des nivellements à de longs intervalles, un moyen de mesurer les affaissements ou les exhaussements du sol; et le Congrès international géographique de 1881 réclamait partout cette répétition.

Adoptant un vœu émis par le Congrès géologique de Vienne, en 1903, l'Association des Académies, en 1904, a saisi à nouveau de cette question l'Association géodésique internationale. La présente Note est un résumé du Rapport dont, à cette occasion, j'ai eu l'honneur d'être chargé.

I. *Essais antérieurs.* — A la suite du grand tremblement de terre d'Agram, en 1880, le Gouvernement autrichien fit réitérer les nivellements traversant la zone dévastée;

Fig. 1.



Mouvements du sol constatés à la suite du tremblement de terre de 1891, dans la région de Nô-Bi (Japon).

mais ce fut sans résultat, les variations d'altitudes n'ayant nulle part excédé l'erreur propre des opérations.

En France, le nouveau réseau fondamental, nivelé de 1884 à 1892, semblait, par sa comparaison avec celui de Bourdalouë, plus ancien de 30 années, devoir fournir, à ce sujet, de précieuses indications; une discordance progressive, croissant du Sud au Nord et atteignant près de 1^{m} à Lille et à Brest, avait même été constatée; mais je pus bientôt montrer que cette discordance provenait de l'accumulation de petites

erreurs systématiques, jusque-là ignorées, dans l'opération primitive [1]. On n'en put rien déduire quant aux mouvements possibles du sol dans l'intervalle.

A cet égard, la seule constatation vraiment nette a été faite au Japon, et encore s'agissait-il, non de mouvements lents, mais de brusques dénivellations survenues à la suite d'un grand tremblement de terre, celui de Nô-Bi, en 1891. La réitération des nivellements antérieurs traversant la région révéla des changements de beaucoup supérieurs à l'erreur possible des écarts trouvés entre les deux opérations [2]. La représentation graphique que j'en ai faite (*fig.* 1) accuse, en effet, l'existence de dépressions atteignant $0^m,4$, autour d'une zone triangulaire de 25^{km} de côté, elle-même surélevée de $0^m,6$ à $0^m,8$ [3]. L'erreur possible de ces écarts n'excédant nulle part $\pm 0^m,03$, leur réalité n'est donc pas douteuse.

Le rapide essor, depuis un demi-siècle, des nivellements de précision dans tous les pays permet d'entrevoir, pour l'avenir, des résultats plus probants. Mais dans quelle mesure? C'est ce qu'il importe de rechercher.

II. *Conditions à réaliser.* — Pour que l'écart entre deux nivellements d'un même itinéraire, exécutés à des époques distinctes, puisse être attribué à des mouvements du sol dans l'intervalle, il faut, outre une parfaite identité des points communs aux deux opérations :

1° Une suffisante stabilité de la surface de comparaison, généralement le niveau moyen d'une mer, choisie pour commune origine des deux nivellements; condition rarement réalisée à moins de $0^m,1$ près. Ainsi, par exemple, le niveau moyen annuel de la Méditerranée à Marseille, de 1885 à 1906 (*fig.* 2), a oscillé entre deux limites extrêmes distantes de près de $0^m,1$.

2° Entre les altitudes ancienne et nouvelle des repères communs, les écarts doivent être notablement supérieurs à leur incertitude propre, c'est-à-dire à la somme de leurs erreurs possibles, qui sont :

a. Les *erreurs accidentelles* des deux opérations (erreurs proportionnelles à la racine carrée de la longueur des sections nivelées) ;

b. Les *erreurs systématiques* d'opérations (proportionnelles à la longueur des mêmes sections);

c. Les *erreurs d'étalonnage des mires* (proportionnelles aux dénivellations franchies).

---

(1) Ch. Lallemand, *Comptes rendus,* 16 juin 1890.

(2) M. Sugiyama, *Comptes rendus de l'Association géodésique internationale* (Conférence de Copenhague, 1903).

(3) Chose curieuse, le maximum d'intensité des secousses a eu lieu, non dans la zone soulevée, mais tout autour, dans la région déprimée.

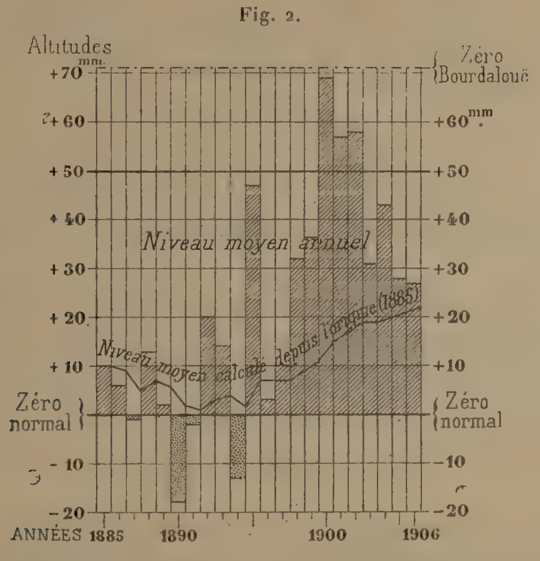
En admettant, pour ces erreurs, les coefficients moyens les plus bas jusqu'alors obtenus dans les grands nivellements européens, savoir :

> $0^{mm},8$ par kilomètre, pour l'erreur accidentelle probable,
> $0^{mm},15$ par kilomètre, pour l'erreur systématique probable,
> $0^{mm},015$ par mètre, pour l'erreur probable d'étalonnage des mires,

et en supposant les opérations effectuées par sections homogènes [1] de 100^{km} de longueur moyenne, on calcule aisément que, pour un col situé, par exemple, à 2000^{m} de hauteur et à 600^{km} de l'origine des nivellements, l'écart entre les deux altitudes ancienne et nouvelle pourrait être erroné de $\pm 24^{cm}$ ou de $\pm 17^{cm}$, selon que ce col serait relié à l'origine par un ou par deux itinéraires distincts.

En supposant même réduite à 100^{km} la distance à la mer et à 100^{m} l'altitude du col, l'erreur à craindre, dans les mêmes conditions, serait encore de $\pm 10^{cm}$ ou de $\pm 7^{cm}$, suivant le cas.

Fig. 2.



Variations du niveau moyen annuel de la Méditerranée à Marseille, de 1885 à 1906 par rapport au zéro normal du Nivellement général de la France.

Tout compte fait, malgré leur remarquable précision, les nivellements actuels paraissent impuissants à déceler des mouvements du sol inférieurs à 1^{dm} ou 2^{dm}.

Pour descendre au-dessous de ces limites, il faudrait accroître encore la précision des nivellements, chose quasi impossible, les erreurs qui subsistent ayant leur source dans l'atmosphère même, bien plutôt que dans les opéra-

---

(1) C'est-à-dire nivelées à peu près dans les mêmes conditions, notamment par les mêmes opérateurs et avec les mêmes instruments.

teurs, les méthodes ou les instruments; ou bien il faudrait réitérer un grand nombre de fois, dans des conditions variées, les opérations, solution ruineuse et d'ailleurs sans grand intérêt pratique, vu l'impossibilité d'améliorer après coup les anciens nivellements à comparer avec les nouveaux (1).

Conclusions (2). — « 1° Vu le degré d'exactitude pratiquement susceptible d'être atteint par les nivellements, leur répétition ne permet guère, sauf exceptions, de déceler avec certitude l'existence de mouvements généraux d'affaissement ou d'exhaussement du sol inférieurs à 1^{dm}.

» 2° Pour pouvoir fixer le degré de stabilité de son sol, chaque pays devrait, deux ou trois fois par siècle, réitérer son nivellement fondamental, ou tout au moins le nivellement d'un groupe de lignes choisies, reliant entre elles les mers voisines et franchissant les principales montagnes de son territoire (3). »

MÉCANIQUE. — *Sur la statique de la surface déformable et la dynamique de la ligne déformable.* Note (4) de MM. **Eugène** et **François Cosserat**.

La définition de la surface déformable que nous avons adoptée est particulièrement intéressante dans l'état actuel de la théorie des surfaces géométriques, tel que M. Darboux le présente dans ses *Leçons*. Cette définition conduit aisément à des développements que les premiers chercheurs, Sophie Germain et Poisson, n'auraient pu réaliser à leur époque qu'avec beaucoup de difficulté.

Si ρ_i $(i = 1, 2)$ sont les paramètres de deux systèmes de lignes tracées sur la surface non déformée, et (ξ_i, η_i, ζ_i), (p_i, q_i, r_i) les vitesses géométriques de translation et de rotation du trièdre $Mx'y'z'$ adjoint à chaque point M dans l'état déformé, la densité de l'action de déformation est une fonction W

---

(1) Les nouveaux nivellements, par exemple, étant supposés deux fois plus précis que les anciens, les erreurs à craindre, ci-dessus calculées, se trouveraient réduites de 20 pour 100 tout au plus, gain tout à fait insuffisant.

(2) Ces conclusions ont été votées à l'unanimité par l'Association géodésique internationale (Conférence de Budapest, 1906) et ensuite adoptées par l'Association des Académies (Session de Vienne, 1907).

(3) Pour les lignes à fortes dénivellations, un contrôle fréquent de la longueur des mires, au cours même des opérations, serait en outre indispensable.

(4) Présentée dans la séance du 6 janvier 1908.

de ces quantités, qui est invariante dans le groupe euclidien. La variation de l'action, pour une portion de la surface, introduit, relativement au trièdre $Mx'y'z'$, les efforts et les moments de déformation qui s'exercent au point M sur les éléments des courbes coordonnées (ρ_i), et qui s'expriment au moyen des dérivées $\frac{\partial W}{\partial \xi_i}, \frac{\partial W}{\partial \eta_i}, \frac{\partial W}{\partial \zeta_i}, \frac{\partial W}{\partial p_i}, \frac{\partial W}{\partial q_i}, \frac{\partial W}{\partial r_i}$. Elle conduit en outre à définir la force et le moment extérieurs par des équations embrassant à titre de cas particuliers toutes celles que l'on a obtenues jusqu'ici avec le principe de solidification, où l'on considère les efforts et les moments de déformation comme de simples vecteurs, indépendamment de leurs valeurs calculées au moyen de W. La notion d'énergie de déformation résulte encore ici de celle du travail.

On peut rapporter les efforts et les moments de déformation en un point M à un trièdre mobile avec M et dont un des axes reste normal à la surface (M); on introduit ainsi des composantes de ces efforts et moments qui conduisent, comme pour la ligne, aux notions d'efforts de tension ou de cisaillement et de moments de flexion ou de torsion, et qui présentent cet intérêt particulier d'être rapportées seulement à la surface géométrique supportant en quelque sorte l'ensemble continu de trièdres de la surface déformable considérée. Les équations connues sont précisément relatives à ces composantes, dont l'étude très intéressante peut se faire en ayant égard aux divers éléments géométriques de la surface dessinée par les sommets des trièdres. Le principe de solidification est d'ailleurs toujours exprimé en écrivant que la variation de l'action est nulle pour tout déplacement euclidien.

Les notions de trièdre caché et de W caché jouent le même rôle que dans la théorie de la ligne déformable; elles s'interprètent encore par la considération des déformées particulières, ou par une conception analogue à celle que Lord Kelvin et Tait ont proposée pour les liaisons dans la Mécanique classique, ou enfin par la méthode de Lagrange; elles permettent de rassembler sous un même point de vue général les diverses théories que l'on a établies jusqu'ici pour la surface déformable et d'expliquer les différences que peuvent présenter ces théories. On est conduit à la membrane élastique que Poisson et Lamé ont étudiée dans le cas de la déformation infiniment petite, quand W ne dépend pas de p_i, q_i, r_i et ne dépend, en outre, de ξ_i, η_i, ζ_i que par les coefficients de l'élément linéaire, l'effort étant alors dans le plan tangent à la surface; si l'on particularise davantage W, on a la surface de M. Daniele, puis la surface fluide de Lagrange, considérée aussi par Poisson et, plus récemment, par M. Duhem; quand enfin W est *complètement caché,* on obtient la théorie de la surface flexible et inextensible des géomètres sous les divers aspects qu'on peut lui donner, parmi lesquels se trouvent ceux qui ont été adoptés par M. Lecornu et par Beltrami.

Considérons encore le cas où l'on introduit les conditions $\zeta_1 = 0$, $\zeta_2 = 0$, l'axe Mz' du trièdre $Mx'y'z'$ étant alors constamment normal à la surface (M) : *la théorie prend une forme toute particulière, en raison de l'existence des relations auxquelles M. Darboux a étendu la dénomination d'équations de Codazzi* (¹). Soit m l'angle que Mx' fait avec la courbe (ρ_2) de (M); la valeur W_1 prise par W pour $\zeta_1 = 0$, $\zeta_2 = 0$ s'exprime en fonction des dérivées des deux premiers ordres de x, y, z par rapport à ρ_1, ρ_2, de m et de ses dérivées premières, par l'intermédiaire de *neuf* arguments, parmi lesquels figurent les six expressions de Gauss E, F, G, D, D′, D″, qui dominent la théorie des surfaces (²). Si l'on ne veut envisager que W_1, on est conduit à ce résultat important que *le nouveau système d'équations que l'on obtient a son origine dans le calcul des variations*. Le cas où les six arguments E, F, G, D, D′, D″ figurent seuls est particulièrement digne de remarque; dans cette hypothèse, si l'on porte l'attention uniquement sur la surface déformée, on peut, en particularisant la forme de W_1 et les données, retrouver la surface élastique considérée par Sophie Germain, Lagrange et Poisson. Sous la même hypothèse générale, et en passant à la déformation infiniment petite, on retrouve la surface de Lord Kelvin et Tait.

La dynamique de la ligne déformable se rattache à l'exposition précédente, où il suffit de regarder l'un des paramètres, ρ_2 par exemple, comme le temps t; on a alors une action simultanée de déformation et de mouvement. Sous l'influence du trièdre, la vitesse d'un point de la ligne déformable entre dans W par les trois arguments ξ_2, η_2, ζ_2, et l'on se trouve en présence de la notion d'*anisotropie cinétique* déjà envisagée par Rankine, et qui s'est introduite depuis dans plusieurs théories de la Physique. Même si W est indépendant des rotations et conduit à des moments extérieurs nuls, l'argument de pure déformation $\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2$ et l'argument purement cinétique $\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2$ sont généralement accompagnés de l'argument mixte

$$\xi_1 \xi_2 + \eta_1 \eta_2 + \zeta_1 \zeta_2;$$

un tel genre d'argument n'est pas non plus nouveau dans la Mécanique et apparaît notamment dans la théorie de la force à distance de Weber. Quand W ne contient pas l'argument mixte $\xi_1 \xi_2 + \eta_1 \eta_2 + \zeta_1 \zeta_2$, il faut, en

(¹) G. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, Livre V, Chapitres I et II.

(²) G. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, Livre VII, Chapitre III.

général, considérer l'état de déformation et de mouvement infiniment voisin de l'état naturel, pour se trouver dans le cas de la Mécanique classique, où *l'action de déformation se sépare complètement de l'action cinétique*. On obtient alors le principe de d'Alembert en supposant la force et le moment extérieurs nuls, c'est-à-dire en exprimant que la ligne déformable n'est soumise à aucune action du monde extérieur et en introduisant par suite la notion fondamentale de *système isolé,* dont M. Duhem a fait voir la nécessité pour la construction rationnelle de la Mécanique. La relation qui se trouve ainsi établie entre la *force cinétique* et la *force statique* montre que la théorie que nous exposons n'est pas seulement nominaliste, et comment, par la considération d'une action de plus en plus complexe, on peut arriver à écarter l'objection que M. E. Picard a dirigée contre la définition constructive des différentes espèces de forces.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la transformation des dissolutions de phosphore blanc en phosphore rouge.* Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. G. Lemoine.

Ayant été conduit à comparer l'effet des dissolvants sur les variétés allotropiques du phosphore, j'ai en même temps observé les conditions de transformation en phosphore rouge des dissolutions de phosphore ordinaire. On sait qu'à l'état libre le phosphore blanc se change intégralement en phosphore rouge au-dessous de 280°, parce que la tension de transformation est à peu près nulle, d'après les recherches de M. Lemoine et celles de MM. Troost et Hautefeuille. Le phénomène est alors réglé par la vitesse de la transformation qui dépend de la température et, comme M. Lemoine l'a montré, de la quantité de phosphore dont on part, c'est-à-dire de la pression de la vapeur. De sorte que, finalement, la limite et l'allure du phénomène sont fonction de tensions gazeuses. Or, dans le cas des dissolutions, il ne peut plus être question de tensions gazeuses; je le montrerai d'ailleurs directement; c'est la pression osmotique ou, si l'on préfère, la concentration moléculaire qui intervient. Grâce à cette notion, le parallélisme de la transformation est complet entre phosphore libre et corps dissous. En voici les preuves.

D'abord, toutes choses égales, la transformation est plus rapide quand la température est plus élevée. En effet, l'essence de térébenthine saturée à 15° et renfermant 23g de phosphore par litre, d'après mes déterminations, m'a fourni un abondant dépôt de phosphore rouge après 8 à 10 heures de chauf-

fage à 285°-290°, tandis qu'elle est restée limpide au bout de 52 heures à 230°-235°. Voilà un premier point commun avec la transformation du phosphore libre.

Je vais maintenant établir que la tension du phosphore vaporisé, même jointe à la très grande pression déterminée par le surchauffage du solvant, n'active pas la transformation du phosphore, dissous ou non. Afin d'éviter des objections relatives à des inégalités de température j'ai employé le dispositif suivant, qui m'a été suggéré par M. Lemoine :

Au sein d'une dissolution de phosphore à 23g par litre, j'ai placé deux tubes où j'avais fait le vide après avoir mis du phosphore dans l'un, et du térébenthène avec un excès de phosphore dans l'autre. Après avoir chauffé 4 heures entre 225°-230°, j'ai constaté que le phosphore isolé, seul, avait rougi sur toute sa surface, sous la pression p de sa vapeur; tandis qu'il était resté parfaitement blanc au contact de la térébenthine, malgré la grande pression ϖ de celle-ci qui s'ajoutait à la pression p du phosphore en excès. En prolongeant pendant quelques heures l'action de la température à 230°, le phosphore non dissous commence à rougir sur les points qui sont en contact avec le tube, et finalement dans toute sa masse, *tandis que les solutions térébenthiniques ne s'altèrent pas*. C'est dire que les dissolutions restent insensibles non seulement à la tension p du phosphore vaporisé, mais encore à la pression $p+\varpi$ exercée sur la dissolution.

Effet de la concentration. — J'ai mis au sein d'une dissolution térébenthinique à 25g par litre un tube scellé contenant une dissolution à 90g par litre de phosphore dans le sulfure de carbone, et un autre tube scellé renfermant une solution térébenthinique à 20g par litre. Aucun tube n'a présenté trace d'altération après 15 heures de chauffage à 230°. J'ai élevé la température à 260°. Au bout de 4 heures je n'ai constaté aucun résultat; mais au bout de 15 heures, à 260°-265°, la solution sulfocarbonique a donné un dépôt jaune orangé, indice de transformation, tandis qu'après 40 heures les solutions térébenthiniques étaient restées transparentes. Ce ne fut qu'au bout de 55 heures à cette température qu'un dépôt jaune apparut dans la solution à 20g par litre, et un dépôt rouge plus abondant dans la solution à 25g.

Dans les mêmes conditions, des dissolutions térébenthiniques à 10g et à 12g par litre sont restées limpides; elles n'ont donné un dépôt de phosphore rouge qu'en élevant la température et en la maintenant pendant 10 heures vers 285°. Or, on vient de voir que 10 heures à 285° agissent comme une température de 260° prolongée pendant 55 heures. De sorte que le temps nécessaire pour atteindre le commencement de la transformation est à peu près inversement proportionnel à la concentration de la dissolution lorsqu'on opère à une température donnée.

Pour contrôler cette influence de la concentration, j'ai institué plusieurs séries d'expériences dont les résultats ont toujours concordé, quelle qu'ait été la nature du solvant.

Par exemple, dans un tube scellé contenant de l'eau pour contrebalancer la pression

du sulfure de carbone, j'avais placé trois tubes clos : l'un renfermait 150g de phosphore dans 100g de sulfure de carbone; l'autre 125g de phosphore dans 100g, et le troisième 10g dans 100g. Après 4 heures de chauffage à 225°-230°, le premier tube avait déposé une quantité appréciable de phosphore rouge; le second s'était recouvert d'une pellicule jaune orangé, et le troisième était encore limpide après avoir été maintenu à 230° pendant 15 heures. Dans ces solutions sulfocarboniques, la transformation apparaît donc encore d'autant plus vite que les solutions sont plus concentrées. J'ajoute qu'une fois commencée, la transformation marche plus rapidement dans les solutions fortes que dans les solutions étendues, sans qu'un germe de phosphore rouge ait d'action sensible.

En résumé, il suffit de substituer la notion de concentration à celle de tension de vapeur pour que la transformation des dissolutions soit rigoureusement semblable à celle des vapeurs. Il me reste à prouver qu'elle n'est pas identique. En effet, en chauffant à 220°-225° un ballon de 151cm³ renfermant 3g,3 de phosphore blanc, le phosphore rouge n'apparaît sur les parois qu'au bout de 17 heures environ; cependant, le phosphore est loin d'être totalement volatilisé. Comme il se pourrait que la transformation se soit produite sur des gouttelettes déposées sur les parois par suite de faibles variations de température, j'ai chauffé progressivement jusqu'à 260° un ballon de 155cm³ contenant 2g de phosphore, à côté d'un tube vertical identiquement chargé. L'opération a duré 2 heures (dont une entre 140°-160°), les parois du ballon étaient couvertes de phosphore rouge, et cette variété s'élevait dans le tube en quantités croissantes du bas au milieu, c'est-à-dire en raison du courant de chaleur. Aucune dissolution ayant la faible concentration de ces vapeurs n'eût été altérée. *La présence d'un solvant ralentit donc la transformation.*

Ajoutons que, dans tous les cas, le phosphore rouge déposé est amorphe, comme il arrive aux corps insolubles, tels que le sulfate de baryte, quand ils sortent de liquides renfermant les éléments propres à leur formation.

Enfin l'essence de térébenthine saturée à 25° et maintenue à 260° dépose vers 0° l'excès de phosphore sous forme de cristaux blancs de neige, dont la nature est probablement identique à la variété décrite comme amorphe par M. Christomanos ([1]). Ce dépôt prouve que le phosphore ne réagit pas notablement sur le solvant à 260°.

([1]) *Congrès de Chimie appliquée de Rome*, t. I, p. 675.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des fontes au manganèse.* Note de M. L. GUILLET, présentée par M. H. Le Chatelier.

Dans la Note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, le 23 septembre dernier, sur la constitution des fontes spéciales, je disais qu'aucune des fontes au manganèse que j'avais examinées ne renfermait de fer γ, au contraire des résultats que j'avais obtenus avec le nickel.

En effet les fontes à basse teneur de manganèse que j'avais micrographiées présentaient de la sorbite et du carbure, tandis que celles à haute teneur étaient constituées par du carbure abondant, entouré d'un eutectique que j'avais pris pour l'eutectoïde ferrite-cémentite.

Le nickel et le manganèse abaissant tous deux les points de transformation, il nous a paru que cette anomalie méritait une étude plus approfondie. Les résultats que nous présentons aujourd'hui et qui portent sur des gammes de fontes à teneur croissante en manganèse montrent nettement l'erreur que nous avons commise dans nos premières observations : les fontes à haute teneur de manganèse ne renferment pas d'eutectoïde ferrite-cémentite, mais bien l'eutectique cristaux mixtes-cémentite.

Les Tableaux suivants résument les principales observations faites :

TABLEAU I. — *Fonte initiale blanche.*

Composition.						
C total.	Graphite.	Mn.	Si.	S.	Pb.	Micrographie.
					Première série.	
2,266	Néant	0,86	0,05	Traces	0,03	Sorbite et carbure.
2,309	»	1,72	0,13	»	Traces	Id.
2,178	»	3,26	0,07	»	»	Id.
1,989	»	14,18	0,07	»	0,04	Fer γ et carbure.
2,148	»	14,65	0,13	»	0,04	Id.
					Deuxième série.	
3,160	Néant	10,58	0,09	Traces	0,02	Carbure, fer γ et eutectique fer γ-carbure.
3,209	»	14,69	0,13	»	Traces	Id.
3,273	»	40,59	0,27	»	»	Id.
					Troisième série.	
3,793	Néant	4,20	0,14	Traces	0,02	Carbure, fer γ et eutectique fer γ-carbure.
3,584	»	15,10	0,35	»	Traces	Eutectique carbure-fer γ sensiblement pur.
3,678	»	15,95	0,21	»	0,04	Id.
3,833	»	31,27	0,28	»	Traces	Eutectique avec carbure.

Composition.						
C total.	Graphite.	Mn.	Si.	S.	Pb.	Micrographie.
						Quatrième série.
4,270	Néant	1,72	0,22	»	0,02	Sorbite et carbure.
4,440	»	5,45	0,14	»	0,03	Eutectique carbure-fer γ et carbure libre.
4,746	»	29,46	0,31	»	Traces	Id.
4,843	»	42,22	0,30	»	0,09	Id.

Tableau II. — *Fonte initiale grise.*

1,848	0,373	2,82	1,43	»	0,14	Perlite, sorbite, carbure et graphite.
2,875	1,655	6,33	2,05	»	0,34	Carbure, fer γ et graphite.
2,024	Néant	12,31	1,46	»	0,27	Carbure et fer γ.

De ces observations on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les fontes au manganèse comme les fontes au nickel renferment du fer γ lorsque le pourcentage en manganèse ou en nickel est suffisamment important.

2° Mais, dans les fontes au manganèse, on observe un carbure qui est d'autant plus important, toutes choses égales d'ailleurs, que la teneur en manganèse est plus élevée.

3° Le manganèse déplace le point eutectique, qui se produit pour les teneurs en carbone plus basses que dans les alliages fer-carbone : en effet, la fonte renfermant 3,6 pour 100 de carbone et 15 pour 100 de manganèse est formée d'eutectique sensiblement pur, bien qu'elle ait été examinée après refroidissement lent.

4° Dans certaines fontes, on observe du fer γ et du carbure sans eutectique; ce carbure doit provenir d'une ségrégation après solidification.

5° L'addition de manganèse à une fonte grise produit du fer γ avant de faire disparaître le graphite.

Nous continuons cette étude des fontes spéciales par les fontes au vanadium, au tungstène et au molybdène.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate cuivreux ammoniacal.* Note de M. **Bouzat**, présentée par M. H. Le Chatelier.

On ne connaît qu'un petit nombre de sels cuivreux d'acides oxygénés; mais les dérivés ammoniacaux de ces sels paraissent plus stables; quelques

dérivés ammoniacaux de sels inconnus ont été préparés par M. Joannis [1] et par M. Péchard [2]. Je me suis proposé de les obtenir en déplaçant l'ammoniaque des sels ammoniacaux par l'oxyde cuivreux ammoniacal en solution dans l'ammoniaque aqueuse. J'ai d'abord appliqué la méthode au sulfate, déjà préparé à l'aide d'une méthode différente par M. Péchard et retrouvé depuis par F. Fœrster et F. Blankenberg [3].

Le procédé en lui-même est très simple. On met dans de l'ammoniaque aqueuse de l'oxyde cuivreux et du sulfate d'ammoniaque qui passent en solution. En ajoutant de l'alcool à la solution, on obtient un précipité : c'est le sulfate cuivreux ammoniacal cherché.

La plus grande difficulté réside dans l'obligation d'éviter toute trace d'oxygène. Toutes les opérations : dissolution, précipitation, filtration, lavage, ont été faites dans l'hydrogène pur. L'hydrogène était préparé par voie électrolytique au moyen d'un appareil semblable à celui de MM. Vèzes et Labatut [4]. L'alcool employé pour la précipitation avait été privé d'air par l'ébullition. Malgré les précautions prises pour purger l'appareil de toute trace d'air, la solution de sulfate cuivreux ammoniacal a toujours présenté une légère coloration verte. Mais le précipité de sulfate cuivreux ammoniacal a été obtenu sous forme d'une poudre cristalline parfaitement blanche.

La précipitation a été faite à la température d'environ 50°. Après avoir filtré le produit sur de l'amiante, on l'a lavé d'abord avec de l'alcool bouilli, puis avec de l'éther distillé sur du sodium et bouilli : l'alcool et l'éther qui ne viennent pas d'être bouillis communiquent au composé une teinte brune. On chasse l'éther en faisant le vide.

Le corps ainsi séché à la température ordinaire perd encore environ 1 pour 100 de son poids quand on le porte à la température de 60° à 80°. Il présente ensuite la composition $SO^4Cu^2.4NH^3$.

	Trouvé.		Calculé.
SO^4	32,70	32,51	32,96
Cu	43,32	42,78	43,65
NH^3	23,17	»	23,38

(1) JOANNIS, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 948; t. CXXXVI, p. 615; t. CXXXVIII, p. 1498.

(2) PÉCHARD, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 504.

(3) F. FŒRSTER et F. BLANKENBERG, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXIX, p. 4428.

(4) VÈZES et LABATUT, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, t. XXXII, p. 464.

Bien sec, il peut être aisément manié. Mais lorqu'il contient encore de petites quantités d'eau mère, il s'oxyde à l'air instantanément en verdissant et en s'échauffant fortement. Il est décomposé par l'eau avec formation d'un précipité d'oxyde cuivreux. Il réduit l'acide azotique avec un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Traité par l'acide sulfurique étendu, il fournit un précipité de cuivre et une solution de sulfate cuivrique et de sulfate d'ammoniaque.

Je me propose d'appliquer cette méthode à l'obtention d'autres sels cuivreux ammoniacaux. En étudiant autrefois l'oxyde cuivrique ammoniacal [1], j'ai établi que ce corps constitue une base forte déplaçant à peu près intégralement l'ammoniaque de ses sels. La préparation qui vient d'être décrite montre que l'oxyde cuivreux ammoniacal en solution dans l'ammoniaque aqueuse déplace de même l'ammoniaque de son sulfate.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans le groupe du camphre. Synthèse totale de la β-campholène-lactone.* Note de M. G. **Blanc**, présentée par M. A. Haller.

Pour réaliser la synthèse de cet important dérivé du camphre, j'ai suivi la même marche que dans mon précédent travail [2], lequel n'avait du reste d'autre but que d'étudier une série de réactions d'enchaînement sur une matière première facilement abordable.

La marche à suivre étant indiquée, je suis parti de l'éther αα-diméthyladipique obtenu par éthérification de l'acide synthétique. Cet éther est un liquide incolore, d'odeur faible, bouillant à 148° sous 18^{mm}.

Traité par le sodium dans le toluène, il donne rapidement un dérivé sodé qui, sous l'action du bromacétate d'éthyle, est converti en éther *diméthyl*-3.3-*cyclopentanone*-2-*carbonique*-1-*acétique*-1. Le rendement est à peu près intégral.

Le produit obtenu est un liquide huileux, incolore, bouillant à 165° sous 12^{mm}; il donne, en solution alcoolique avec le perchlorure de fer, une

---

(1) Bouzat, *Comptes rendus,* t. CXXXIV, p. 1310 et 1502.
(2) *Comptes rendus,* t. CXLIII, p. 930.

coloration brune intense :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CO^2C^2H^5 \\ | & & \\ CH^2 & \text{———} & CH^2 - CO^2C^2H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CO \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & CNa.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

$$+ BrCH^2.CO^2C^2H^5 = NaBr + \begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CO \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & C - CO^2C^2H^5 \\ & & | \\ & & CH^2 - CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Saponifié par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, il est transformé quantitativement en acide *diméthyl*-3.3-*cyclopentanone*-2-*acétique*-1 :

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ & \diagdown\diagup & \\ & C & \\ CH^2 \diagup & & \diagdown CO \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & CH.CH^2.CO^2H. \end{array}$$

Cet acide cristallise dans l'acide formique étendu en belles aiguilles fusibles à 85°. Il est identique à celui que j'ai obtenu autrefois [1], en petite quantité, par un autre procédé. Sa *semicarbazone* fond à 210°. Son *oxime* se présente en beaux prismes fusibles à 166°, avec décomposition.

L'oxyacide correspondant $C^9H^{16}O^3$ (*diméthyl*-3.3-*cyclopentanol*-2-*acétique*-1) s'obtient par la réduction de l'acide cétonique, au moyen du sodium et de l'alcool absolu; il est en fines aiguilles, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'éther, fusibles à 109°-110°; il se fait en même temps une petite quantité de la lactone correspondante $C^9H^{14}O^2$ (*apocampholactone*), dont le dérivé hydrazinique $C^9H^{14}O^2(NH^2)^2$ fond à 137°-138°.

Cet oxyacide est très stable vis-à-vis de l'acide sulfurique à 25 pour 100 bouillant et ne montre pas de tendance à donner de lactone; c'est donc vraisemblablement un acide *trans*.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXXIII, p. 896.

L'acide diméthyl-3.3-cyclopentanone-2-acétique-1 s'éthérifie aisément. Son éther méthylique bout à 120° sous 14^{mm}; son éther éthylique bout à 129° sous 13^{mm}.

Lorsqu'on traite ce dernier par l'iodure de méthylmagnésium en milieu éthéré, il se déclare une vive réaction. Le produit, acidifié par l'acide sulfurique étendu, laisse, par évaporation de l'éther, un résidu sirupeux qui est saponifié directement par la potasse alcoolique. L'éther enlève à cette solution une substance neutre qui est le glycol bitertiaire prévu. En acidulant ensuite fortement la solution alcaline et extrayant de nouveau à l'éther, on obtient un mélange de lactone et d'acide γ-cétonique non entré en réaction, et on les sépare par l'action du bicarbonate de potasse :

$$\begin{array}{lll}
 & CH^3 \quad CH^3 & \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & C & \\
CH^2 \diagup & & \diagdown CO \\
\mid & & \mid \\
CH^2 & \text{———} & CH - CH^2 - CO^2C^2H^5
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{lll}
 & CH^3 \quad CH^3 & \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & C & \\
CH^2 \diagup & & \diagdown C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix} \\
\mid & & \mid \\
CH^2 & \text{———} & CH - CH^2 - CO^2C^2H^5
\end{array}$$

$$\downarrow$$

$$\rightarrow
\begin{array}{lll}
 & CH^3 \quad CH^3 & \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & C & \\
CH^2 \diagup & & \diagdown C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix} \\
\mid & & \mid \\
CH^2 & \text{———} & CH - CH^2 . C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ - OH \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{lll}
 & CH^3 \quad CH^3 & \\
 & \diagdown\ \diagup & \\
 & C & \\
CH^2 \diagup & & \diagdown C \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown O \text{———} \end{matrix} \\
\mid & & \mid \\
CH^2 & \text{———} & CH - CH^2 - CO.
\end{array}$$

Le glycol bitertiaire est un liquide oléagineux, d'une odeur faible, bouillant à 130° sous 15^{mm}.

La lactone bout après fractionnement à 150°-152° sous 30^{mm}. On l'a facilement identifiée avec la β-*campholène-lactone* dérivée du camphre naturel par la comparaison des dérivés hydraziniques. Tous deux fondent à 155° et le mélange fond également à cette température.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitutions des α et β-méthylspartéines et de l'isospartéine.* Note de MM. **Charles Moureu** et **Amand Valeur**, présentée par M. A. Haller.

Nous avons proposé il y a deux ans (*Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 117) une formule de constitution de la spartéine. Contre la symétrie de cette formule s'élevait un travail important de MM. Schlotz et Pawlicki

(*Arch. Pharm.*, t. CCXLII, 1904, p. 513). Ces savants avaient préparé, au moyen de la spartéine, plusieurs séries de diiodoalcoylates mixtes. Chaque série était obtenue par deux réactions métamériques distinctes, les deux iodures alcooliques étant opposés à la spartéine, successivement dans un certain ordre, puis dans l'ordre inverse. Les produits ainsi obtenus ayant toujours été trouvés différents, la non-équivalence des deux atomes d'azote de la spartéine paraissait établie.

Ayant répété les expériences de MM. Schlotz et Pawlicki avec une seule paire d'iodures alcooliques (iodures de méthyle et d'éthyle), nous avions trouvé des résultats entièrement différents (*Comptes rendus*, t. CLXI, 1905, p. 239), M. Schlotz dans un Mémoire récent (*Arch. Pharm.*, t. CCXLIV, p. 172) a repris cette étude; de ses nouvelles recherches, il conclut, comme nous, à la non-existence des séries de dialcoylates mixtes isomériques dont il s'agit. Cette objection contre la symétrie de la formule de la spartéine disparaît du même coup.

Les résultats que nous avons publiés récemment s'interprètent aisément avec cette formule. La décomposition de l'hydrate d'α-méthylspartéïnium peut donner théoriquement deux méthylspartéines distinctes par rupture de deux chaînes pipéridiques différentes :

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}N$
CH^2 | CH^2
CH^2 CH^2
N
CH^3 OH

Hydrate d'α-méthylspartéïnium.

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}N$
CH = CH^2 (1)
CH^2 CH^2
N — CH^3

CH
CH^2 — CH — $C^8H^{14}N$
CH^2 | CH^3 (2)
CH^2 = CH^2
N — CH^3

Méthylspartéines isomériques.

Cette déduction est confirmée par l'expérience; mais il ne semble pas actuellement possible d'aller plus loin et d'indiquer pour chaque isomère la constitution qui lui convient.

L'isomérisation des sels de l'α-méthylspartéine en dérivés de l'isospartéine s'interprète facilement avec l'une ou l'autre de ces formules. Attri-

buons, par exemple, le schéma (1) à l'α-méthylspartéine. Dans l'action de l'eau à 125° sur le diiodhydrate de cette base, il y a vraisemblablement dissociation du sel, fixation partielle d'acide iodhydrique sur la double liaison, l'atome d'iode allant au carbone tertiaire; il se forme ainsi l'iodhydrate d'une base iodée, que l'action de la potasse convertit en iodométhylate d'isospartéine. C'est vraisemblablement à une action du même ordre qu'il faut attribuer la formation de ce sel dans la simple décomposition par les alcalis du diiodhydrate d'α-méthylspartéine.

Dans l'isomérisation du sulfate d'α-méthylspartéine

$$C^{15}H^{25}N^2(CH^3)SO^4H^2$$

il y aurait, de même, fixation de l'acide sulfurique sur la double liaison, avec formation d'un éther sulfurique, portant le reste SO^4H sur l'atome de carbone tertiaire. Cet éther instable se convertirait en sulfométhylate d'isospartéine :

CH — CH² — CH — $C^8H^{14}N$ — CH=CH² — CH² — CH² — CH^3—N → CH — CH² — CH — $C^8H^{14}N$ — CH^3—CH(SO⁴H) — CH² — CH² — CH^3—N → CH — CH² — CH — $C^8H^{14}N$ — CH^3—CH — CH² — CH² — H — CH^3—N—SO^4

L'action de l'iodure de baryum sur ce dernier sel fournit normalement l'iodhydrate d'iodométhylate d'isospartéine $C^{15}H^{26}N^2.CH^3I.HI$.

Dans ces deux isomérisations, on passe d'un système non saturé à un système saturé. La chaîne pipéridique rompue par la décomposition de l'hydrate d'α-méthylspartéïnium se referme, mais en se transformant en une nouvelle chaîne fermée, de nature pyrrolidique. C'est le passage classique de la N-méthylpipéridine à la diméthylpyrrolidine.

L'isospartéine apparaît donc, comme dérivant de la spartéine, par la transformation d'une chaîne pipéridique en chaîne pyrrolidique :

CH — CH² — CH — $C^8H^{14}N$ — CH² — CH² — CH² — CH² — N

Spartéine.

CH — CH² — CH — $C^8H^{14}N$ — CH^3—CH — CH² — CH² — N

Isospartéine.

Cette isomérisation constitue une preuve directe de la présence, dans la spartéine, d'au moins un noyau pipéridique. Le fait que la β-méthylspartéine n'est point susceptible d'être isomérisée doit vraisemblablement s'interpréter, en admettant que cette base ne dérive pas de la rupture d'un noyau pipéridique, mais d'un noyau différent de nature encore indéterminée.

Quoi qu'il en soit, la formule proposée pour l'isospartéine s'accorde avec la réfraction moléculaire trouvée. Elle représente cette base comme bitertiaire, saturée et non méthylée à l'azote, toutes propriétés qui lui appartiennent ainsi qu'à la spartéine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide dihydrocamphorique racémique.* Note de MM. **L. Bouveault** et **R. Locquin**, présentée par M. A. Haller.

L'un de nous a décrit, en 1899, une méthode de préparation des homologues α substitués de l'acide adipique (L. Bouveault, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXI, p. 1019, et t. XXIII, p. 1060). Cette méthode consiste à transformer l'adipate d'éthyle en cyclopentanone-carbonate d'éthyle par l'action du sodium ou de l'éthylate de sodium. Le composé cyclique est un éther β-cétonique possédant un atome d'hydrogène substituable par des radicaux alcooliques. Les éthers alcoylcyclopentanonecarboniques, traités par la potasse alcoolique en excès, ouvrent leur chaîne et fournissent le sel de potassium d'un acide adipique alcoyl-α substitué

$$\begin{array}{c} CO \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C \langle {}^{R}_{CO^2C^2H^5} \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{—} CH^2 \end{array} + 2KOH = C^2H^6O + \begin{array}{c} CO^2K \\ CH^2 \diagup \quad CH \langle {}^{R}_{CO^2K} \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 \text{—} CH^2 \end{array}.$$

Nous avons modifié heureusement cette méthode de synthèse en employant l'amidure de sodium pour la cyclisation de l'adipate d'éthyle; MM. Haller (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1139) et Claisen (*D. ch. G.*, t. XXXVIII, p. 693 et 709) ont déjà employé ce réactif en des conditions analogues.

La transformation de l'éther alcoylcyclopentanonecarbonique en acide α-alcoyladipique au moyen de la potasse alcoolique se complique d'une réaction secondaire donnant naissance à une α-alcoylcyclopentanone et à du

carbonate de potassium :

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{CH^2}\diagup\quad\diagdown\mathrm{C}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{R}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + 2\,\mathrm{KOH} = \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{CH^2}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH-R} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + \mathrm{CO^3K^2} + \mathrm{C^2H^6O}.$$

Nous avons réussi à empêcher cette réaction gênante en traitant l'éther cyclique, à 140°-150° en vase clos, par de l'alcool absolu en excès tenant en dissolution une faible quantité d'alcoolate de sodium. On obtient alors, non pas le sel alcalin, mais l'éther diéthylique de l'acide attendu :

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{CH^2}\diagup\quad\diagdown\mathrm{C}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{R}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + \mathrm{C^2H^6O} = \begin{array}{c} \mathrm{COOC^2H^5} \\ \mathrm{CH^2}\diagup\qquad\mathrm{CH}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{R}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}.\end{array} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array}$$

Or les éthers α-alcoyladipiques sont cyclisés aussi très facilement par l'amidure de sodium et donnent aussi naissance à des éthers β-cétoniques possédant 1^at^ d'hydrogène substituable

$$\begin{array}{c} \mathrm{COOC^2H^5} \\ \mathrm{R-CH}\diagup\qquad\mathrm{CH^2-COOC^2H^5} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + \mathrm{AzH^2Na} = \mathrm{C^2H^6O} + \begin{array}{c} \mathrm{C-ONa} \\ \mathrm{R-CH}\diagup\quad\diagdown\mathrm{CH-COOC^2H^5} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + \mathrm{AzH^3}.$$

Les nouveaux éthers cyclopentanone-carboniques, deux fois substitués en α et en α′, traités à leur tour par l'alcool et l'éthylate de sodium à 140°-150°, ouvrent leur chaîne et fournissent des éthers adipiques substitués en α et en α′ :

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{R-CH}\diagup\quad\diagdown\mathrm{C}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{R'}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ \mathrm{CH^2}\text{———}\mathrm{CH^2} \end{array} + \mathrm{C^2H^6O} = \begin{array}{c} \qquad\mathrm{COOC^2H^5} \\ \mathrm{R-CH}\qquad\mathrm{CH}\Big\langle\begin{array}{l}\mathrm{R'}\\ \mathrm{COOC^2H^5}.\end{array} \\ \mathrm{CH^2-CH^2} \end{array}$$

Nous avons appliqué cette méthode générale à la préparation synthétique de l'acide α-méthyl-α′-isopropyladipique.

La modification active de cet acide a été obtenue par MM. Crossley et Perkin junior (*Journ. chem. Soc.* t. LXXIII, p. 23; *Bull. Soc. chim.* t. XX, p. 297) dans la fusion de l'acide camphorique avec la potasse caustique (acide dihydrocamphorique), et dans l'oxydation manganique de la benzylidène-menthone (Martine, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 420 et 1243; G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 905). Le second

mode d'obtention a eu l'avantage de fixer la constitution de l'acide dihydrocamphorique.

L'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique possédant 2^at de carbone asymétriques peut exister sous deux formes racémiques stéréoisomères; nous avons cherché à les obtenir l'une et l'autre en préparant l'acide synthétique par deux voies différentes.

Dans une première série d'expériences, nous avons préparé l'acide α-méthyladipique, nous avons cyclisé son éther, isopropylé l'éther cyclisé, puis ouvert ce dernier et obtenu l'éther, puis l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons préparé l'acide α-isopropyladipique, nous avons cyclisé son éther, méthylé l'éther cyclisé, puis ouvert ce dernier et obtenu l'éther, puis l'acide α-isopropyl-α'-méthyladipique.

Nous sommes arrivés, dans les deux cas, au même résultat final, c'est-à-dire à un acide cristallisé fondant à 110°-111°, mélangé à un acide liquide de même composition, constituant sans doute un mélange eutectique des deux stéréoisomères.

M. Blanc, qui, en même temps que nous et par des voies tout à fait différentes (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 910), est arrivé à la synthèse du même acide, a entièrement confirmé nos recherches.

Au courant de ce travail, nous avons eu l'occasion d'obtenir synthétiquement l'α-méthyl-α'-isopropylcyclopentanone; nous avons trouvé cette cétone identique au produit fourni par l'hydrogénation et l'oxydation successive de la phorone de l'acide camphorique. Nous avons employé dans cette recherche la phorone synthétique préparée par l'un de nous (L. Bouveault, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 415).

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'innervation des muscles sterno-mastoïdien, cléido-mastoïdien et trapèze.* Note de MM. **F.-X. Lesbre** et **F. Maignon**, présentée par M. A. Chauveau.

On admet généralement que ces muscles reçoivent deux innervations motrices : l'une de la branche externe du spinal, l'autre des nerfs rachidiens. Pour Cl. Bernard, la première serait une innervation volontaire, suspensive des mouvements respiratoires et intervenant seulement dans la phonation et l'effort; la seconde exercerait son influence dans les conditions ordinaires de l'automatisme respiratoire.

Cependant M. Chauveau, en expérimentant sur le sterno-maxillaire ou sterno-mastoïdien des Solipèdes, a constaté que, des deux branches nerveuses reçues par ce muscle, seule est motrice celle qui émane de la branche externe du spinal; l'autre, fournie par la deuxième paire cervicale, est purement sensitive. Il y a donc là infraction à la théorie précitée de la dualité d'innervation motrice.

Ce point nous a suggéré l'idée de vérifier cette théorie pour tous les muscles du domaine de la branche externe du spinal. A cet effet, nous avons eu recours à des expériences de section et d'excitation des différents nerfs reçus par ces muscles, ainsi qu'à l'étude des dégénérescences musculaires consécutives à la résection soit de la branche externe du spinal, soit des rameaux cervicaux de même destination. Et nous avons constaté que les muscles sterno-mastoïdien, cléido-mastoïdien et trapèze ou leurs équivalents, chez les Mammifères à clavicule absente ou rudimentaire, se contractent par l'excitation de la branche externe du spinal, sont paralysés et dégénèrent à la longue après la section de ce nerf, tandis que ces muscles ne se contractent pas quand on excite le bout périphérique de leurs nerfs rachidiens, ne sont point paralysés et ne dégénèrent pas après la section de ces mêmes nerfs.

Ces constatations ont été faites chez le chien, le cheval et le bœuf.

Par conséquent, il n'y a pas dualité d'innervation motrice pour ces muscles, non plus que pour ceux du larynx : la branche externe du spinal est leur nerf moteur, les rameaux rachidiens, leurs nerfs sensitifs. Le nombre et le volume de ceux-ci n'ont pas lieu de surprendre quand on connaît l'importance de l'innervation sensitive des muscles, démontrée par M. Chauveau.

On remarquera que la branche externe du spinal procède du même segment médullaire que les paires rachidiennes donnant naissance aux muscles sterno-mastoïdien, cléido-mastoïdien et trapèze. Tandis que les fibres nerveuses sensitives de ces muscles se métamérisent dans des paires successives, leurs fibres nerveuses motrices se rassemblent sur le flanc du névraxe en un seul et même nerf qui vient sortir derrière le pneumogastrique. C'est peut-être là qu'il faudrait chercher l'explication du mode d'origine si particulier et si exceptionnel, qui a valu son nom au nerf de la onzième paire.

PHYSIOLOGIE. — *Action de la noix de kola fraîche sur le travail.* Note de MM. **J. Chevalier** et **Alquier**, présentée par M. Armand Gautier.

Si, comme l'a énoncé Mosso, on peut attribuer à la caféine qu'elle contient la presque totalité de l'action pharmacodynamique de la noix de kola sèche, l'état de combinaison sous lequel se trouve cette caféine dans la noix fraîche (glucotannoïde caféique de Vigne et Chevrottier ou kolatine-caféine de Goris) permet d'interpréter rationnellement les différences marquées d'activité qui existent entre la caféine et la noix de kola fraîche à la suite de leur ingestion. Ces différences d'action sont très nettes, surtout en ce qui concerne les modifications circulatoires et respiratoires : l'absence de contracture myocardique sous l'influence des fortes doses, la brusquerie moins accentuée et la prolongation de l'action tonimusculaire en constituent les principales caractéristiques. De plus, l'association dans la noix de kola fraîche de la caféine combinée, et de l'amidon et du glucose qui s'y rencontrent en assez forte proportion, permet à cette base xanthique d'exercer dans les meilleures conditions son action d'épargne vis-à-vis des albuminoïdes de l'économie, phénomène déjà mis en évidence par Ribaut dans sa thèse, et assure au muscle un rendement énergétique d'autant plus intéressant à considérer qu'avec la noix de kola fraîche, contrairement à ce qui se passe avec la caféine, la période primitive de dépression nerveuse ne se fait pas sentir.

Des observations empiriques avaient permis de constater que, chez le cheval à l'entraînement, on pouvait sous l'influence de la noix de kola fraîche augmenter sensiblement le rendement de l'animal et obtenir à la fois une accélération de la vitesse et une augmentation de la résistance à la fatigue et à l'essoufflement. Nous avons repris ces essais et pu constater que sous l'influence de 100^g à 200^g de farine de noix de kola fraîche (préparée par le procédé de Vigne et Chevrottier) soit seule, soit additionnée d'une certaine quantité de sucre, on obtenait une accélération de la vitesse et par conséquent une augmentation du travail fourni dans l'unité de temps sans voir se produire une augmentation proportionnelle des mouvements respiratoires et des battements cardiaques.

Chez un cheval nivernais, demi-sang, bon trotteur, attelé, à l'état normal on note au repos par minute 37 pulsations, 10 respirations et une température de $37°,8$. Après une course de 4^{km} en 13 minutes (soit 333^m à la minute, 20^{km} à l'heure) on note

à l'arrivée 87 pulsations, 52 respirations et une température de 39°,2 ; 5 minutes après, 70 pulsations et 40 respirations.

Deux jours après, le même parcours fut effectué après addition de 150^{g} de farine de kola à sa ration alimentaire. Les 4^{km} furent couverts en 11 minutes (soit 360^{m} à la minute, 21^{km},500 à l'heure). On note à l'arrivée 80 pulsations, 46 respirations et une température de 39°,4 ; 5 minutes après, 60 pulsations, 35 respirations. Voulant nous rendre compte nettement de l'augmentation du travail et des conditions dans lesquelles elle s'obtient sous l'influence de cet aliment nous avons opéré sur des chevaux de trait léger, notablement déprimés, qui exécutaient régulièrement, tous les jours, un travail auxquels ils étaient habitués de longue date. Ils traînaient une certaine charge, au trot, sans que le conducteur intervînt pour exciter leur allure, toujours sur la même piste, et pendant exactement 16^{km},500, avec un arrêt de 3 heures environ à la moitié du parcours.

Ils reçurent durant les essais un mélange alimentaire homogène dont ils consommaient ce qu'ils voulaient et auquel on ajouta à certaines périodes par 24 heures tantôt 100^{g}, tantôt 200^{g} de farine de noix de kola fraîche (2,57 pour 100 de caféine, 48,20 pour 100 d'amidon et de glucose). Ces doses distribuées par moitié au cours de chacun des repas précédant les deux séances quotidiennes de travail ont toujours été intégralement absorbées.

Nos observations ont spécialement porté sur le poids des animaux régulièrement pesés le matin à jeun, puis sur les rations consommées et l'eau de la boisson. La valeur en kilogrammètres du travail, valeur variable malgré la fixité du parcours, était donnée par un dynamomètre enregistreur. Nous avons également noté les pertes de poids vif (non compris les excréta solides et liquides), les élévations de température rectale constatées à la fin du travail et enfin la durée exacte de ce travail.

Le Tableau suivant réunit, pour la comparaison des régimes avec ou sans kola, soit les résultats moyens fournis directement par l'expérience, soit les déductions intéressantes tirées par le calcul des chiffres moyens enregistrés au cours des essais :

	Cheval n° 1.			Cheval n° 2.			
	11 jours. Sans kola.	5 jours. 100g kola.	16 jours. 200g kola.	19 jours. Sans kola.	5 jours. 100g kola.	10 jours. 200g kola.	4 jours. Sans kola.
Poids de la ration consommée (kola comprise)	8^{kg},970	9^{kg},185	8^{kg},380	7^{kg},915	7^{kg},590	7^{kg},980	7^{kg},200
Poids de l'eau de boisson	16^{kg},350	15^{kg},640	19^{kg},090	16^{kg},760	14^{kg},870	20^{kg},430	18^{kg},720
Travail journalier produit (en kilogrammètres)	249324	270242	277403	264023	270996	278063	269959
Poids vif moyen de la période à jeun le matin	430^{kg}	422^{kg}	421^{kg}	456^{kg}	450^{kg}	449^{kg}	447^{kg}
Différence de poids le matin entre le début et la fin de la période (2 premiers et 2 derniers jours)	−5^{kg},80	−4^{kg},95	−4^{kg},55	+2^{kg},35	−1^{kg},75	−2^{kg},45	−0^{kg},20
Kilogrammètres pour une consommation de 1^{kg} du mélange alimentaire	27798	29419	33099	33353	35685	34854	37509
Rapportés à une production de 250000 kilogrammètres.							
Durée du travail	2^{h}6^{m}	1^{h}57^{m}	1^{h}57^{m}	2^{h}9^{m}	2^{h}1^{m}	1^{h}55^{m}	2^{h}4^{m}
Perte de poids vif pendant le travail	5^{kg},100	7^{kg},600	6^{kg},000	6^{kg},000	5^{kg},500	7^{kg},100	7^{kg},000
Élévation de température rectale occasionnée par le travail	1°,2	1°,6	1°,5	1°,1	1°,5	1°,5	1°,2

Conclusions. — Sous la seule influence de la noix de kola fraîche le travail produit dans l'unité de temps par le cheval, fatigué ou non, augmente, mais ce surcroît de travail se produit aux dépens des réserves de l'organisme (¹) (abaissement du poids vif et perte de poids plus élevée pendant le travail lors du régime à la kola). Cet aliment n'a aucune influence sur la diminution classique d'appétit des organismes fatigués chez lesquels l'apport alimentaire pris volontairement couvre rarement les dépenses nécessitées par le travail produit; par contre, il augmente la tonicité intestinale. Les moteurs animés soumis au régime de la kola travaillent en outre d'une façon moins économique. Chez eux, l'accomplissement d'un travail déterminé s'accompagne d'une plus forte production de chaleur et d'une augmentation de l'évaporation d'eau cutanée et pulmonaire (accroissement de la quantité d'eau de boisson); par conséquent, l'énergie disponible de la ration alimentaire se transforme en travail mécanique utile dans une plus faible proportion, et, pour obtenir des résultats réellement utiles, la noix de kola fraîche ne doit être employée que sur les sujets ingérant une ration appropriée et proportionnée au travail qu'ils effectuent et seulement pendant les périodes courtes de travail forcé.

HISTOLOGIE. — *Sur la biréfringence apparente des cils vibratiles.* Note de M. **Fred Vlès**, présentée par M. Wallerant.

Les auteurs qui se sont occupés de la biréfringence des corps organisés (fibres musculaires, cils, etc.), ont considéré comme biréfringent tout ce qui s'éclaire entre nicols croisés; cette opinion est peu admissible au point de vue physique, par le fait qu'elle ne tient pas compte de divers phénomènes (polarisation et dépolarisation par réflexion ou réfraction, éclairement latéral par diffusion) qui peuvent dans certains cas simuler de la biréfringence.

Nous avons essayé de mettre en évidence ces phénomènes dans les corps organisés et nous avons fait un certain nombre d'observations paraissant montrer que l'éclairement des cils vibratiles entre nicols croisés est un simple phénomène de dépolarisation. Nos expériences ont porté sur des cils de branchie de moule.

(¹) C'est ce qu'avait dit M. A. Gautier pour expliquer les effets des excitants nerveux.

1° *La teinte de polarisation du cil ne paraît pas varier avec son épaisseur.* — Si, dans des préparations de cils ralentis ou immobilisés, on cherche des cils dont l'axe soit rectiligne sur une grande longueur, on peut constater que la teinte, obtenue par interposition d'un quartz parallèle, ne varie pas sur toute la longueur de la portion rectiligne, quoique le diamètre transversal de celle-ci varie souvent du simple au double.

2° *L'éclairement du cil est fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur.* — Si l'on monte les cils dans une série de liquides d'indice croissant, on constate que l'éclairement de ces organes diminue, puis s'annule sensiblement dans un liquide d'indice voisin de 1,51, puis réapparaît légèrement dans un liquide d'indice supérieur.

Ce phénomène et le précédent sont, comme on le sait, incompatibles avec l'existence de la biréfringence. Ils ne se présentent pas dans le cas des fibres musculaires, qui sont réellement biréfringentes.

3° *Sous l'action de divers réactifs physiques ou chimiques, la biréfringence des fibres musculaires et l'éclairement des cils ont des variations très dissemblables.* — Je citerai à titre d'exemples l'action de la dessiccation et celle de la chaleur. La dessiccation prolongée, même dans le vide, ne modifie pas l'éclairement de la fibre musculaire, tandis qu'une dessiccation de quelques minutes à l'air libre suffit pour détruire l'éclairement des cils. La variation de la biréfringence musculaire avec la température présente une allure très caractéristique, fonction de la température seule ([1]); la variation de l'éclairement des cils paraît dépendre, sans aucune régularité, de la vitesse de variation de la température, en tant que celle-ci accélère la dessiccation. Il y a par conséquent des différences essentielles dans la nature des éclairements de ces deux corps.

Si donc on peut parler à juste titre de biréfringence musculaire, il faut être très réservé au sujet de la biréfringence des cils, dont tout semble contredire l'existence et qui pourrait bien n'être qu'une *dépolarisation partielle par réfraction ou réflexion*.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de la choline sur la pression artérielle.* Note de MM. **A. Desgrez** et **J. Chevalier**, présentée par M. d'Arsonval.

On sait que la choline est une base très répandue dans l'économie animale où elle se rencontre à l'état libre ou sous forme de combinaisons complexes. Doit-on seulement considérer cette base comme un déchet dont la destruction importe à l'économie ou peut-on l'envisager comme utile, par elle-même ou par ses dérivés, au fonctionnement normal de l'organisme?

([1]) F. Vlès, *Sur la biréfringence musculaire* (*Archives de Zoologie expérimentale*) (en cours de publication).

L'un de nous a déjà présenté à l'Académie ([1]) une première Note établissant l'influence favorable exercée par la choline sur les sécrétions salivaire, pancréatique et rénale. A la suite d'observations faites par M. J. Chevalier sur l'abondance relative de la choline dans les capsules surrénales, nous avons cru devoir rechercher également l'influence exercée par cette base sur la pression artérielle.

Nos expériences ont été effectuées sur un grand nombre de chiens auxquels nous avons injecté, par voie intraveineuse, des quantités de choline, base libre ou chlorhydrate, variant entre 4^{mg} à 5^{mg} par kilogramme d'animal. Ces animaux avaient été préalablement endormis par injection de chloralose à la dose de $0^{g},10$ par kilogramme. Aussi bien avec la base libre qu'avec son chlorhydrate, on observe immédiatement une chute rapide de la pression sanguine, atteignant 4^{cm} à 5^{cm} de mercure et durant de 1 minute à 1 minute et demie. Ce fléchissement de la pression artérielle s'accompagne d'une accélération des battements du cœur qui diminuent d'amplitude.

La pression sanguine remonte ensuite, progressivement, sans revenir cependant, dans les quelques heures qui suivent, jusqu'à sa valeur initiale. Ultérieurement, en effet, on constate un abaissement prolongé de la pression qui se maintient à 2^{cm}, environ au-dessous de la normale. Pendant cette période, les battements du cœur sont ralentis et leur amplitude augmente en proportion même de leur ralentissement.

Nous avons pu nous rendre compte que, si certains auteurs ont signalé une élévation de la pression sanguine sous l'influence de la choline, c'est parce qu'ils ont opéré avec une base impure ou qu'ils ont administré des doses qui déterminaient une hyperexcitabilité du système nerveux central se traduisant par des phénomènes convulsifs.

Si l'on injecte, en effet, des doses doubles des précédentes, 10^{mg} par kilogramme, il se produit, à la suite d'une chute immédiate et très courte de la pression, un relèvement de la courbe, s'accompagnant de l'accélération des battements cardiaques qui diminuent d'énergie et de l'accélération des mouvements respiratoires qui deviennent spasmodiques et accompagnent les convulsions toniques. Ce qui démontre qu'avec des doses élevées de choline les convulsions sont dues à une hyperexcitabilité du système nerveux bulbo-médullaire, c'est qu'elles cessent rapidement sous l'influence des dépresseurs de cet organe.

Antagonisme de la choline et de l'adrénaline. — Arrivés à ce point de nos recherches, nous devions nous demander quelle serait l'influence de l'adrénaline et de la choline injectées simultanément dans l'économie. Nous avons pu observer que, par injection de chlorhydrates de choline et d'adrénaline

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 52.

associées à doses convenables, $\frac{1}{4}$ de milligramme d'adrénaline et 10^{cg} de choline pour un chien de 12^{kg}, on n'obtient aucun changement marqué de la pression artérielle, mais seulement des modifications du rythme et de l'énergie cardiaques. En augmentant la dose de choline, on peut même obtenir une prédominance de son action propre, c'est-à-dire un abaissement de la tension artérielle. Cet antagonisme paraît s'étendre à l'influence de la choline sur les sécrétions et à sa toxicité. Il ne se manifeste pas sensiblement vis-à-vis de l'action excitante bulbo-médullaire exercée par des doses élevées de choline : les phénomènes convulsifs sont aussi fréquents, aussi énergiques.

Conclusions. — 1° Injectée au chien, par voie intraveineuse, à la dose de 5^{mg} par kilogramme, la choline produit un abaissement de la pression artérielle qui peut atteindre 5^{cm} de mercure. A cette modification, de courte durée, succède un abaissement plus faible, 2^{cm} de mercure environ, qui se maintient pendant quelques heures.

2° La choline se comporte comme un antagoniste de l'adrénaline. On peut, en effet, associer ces deux substances en quantités telles que leur effet propre se trouve neutralisé vis-à-vis de la pression artérielle.

La choline constitue, à notre connaissance, le premier exemple d'une substance physiologique, de constitution chimique définie, produisant un abaissement marqué de la pression artérielle.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Oursins hexamères.* Note de M. **Édouard de Ribaucourt**, présentée par M. Alfred Giard.

Dans son intéressante Communication à l'Académie des Sciences du 23 septembre 1907 (*La parthénogenèse sans oxygène*), M. Yves Delage dit à la page 546 :

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un des individus montés : c'est une pièce unique. Il présente une particularité extrêmement curieuse, un fait de variation sans précédent. Il a, en effet, une symétrie hexamère : six dents à la lanterne, six tentacules terminaux, six paires d'ambulacres. Tout cela se voit fort bien sur la préparation. Or, tandis que les variations du nombre des antimères sont fréquentes chez les Astéries elles sont, pour autant que je sache, sans exemple chez les Oursins. Je n'en connais aucun cas publié; aucune des personnes que j'ai consultées n'en a vu; parmi les milliers d'Oursins que j'ai ouverts pour prendre les œufs, pas une fois je n'en ai rencontré. Les autres individus parthénogénétiques que j'ai obtenus ne paraissent pas présenter cette particularité, en sorte qu'on ne peut dire qu'elle soit une conséquence forcée de

l'origine chimique. Il n'en reste pas moins que *cette origine chimique* paraît responsable d'un cas de variation sans précédent. »

Or nous avons aussi constaté un cas d'Oursin à symétrie hexamère. Chaque année les six cents étudiants du P. C. N. dissèquent à l'Annexe de la Faculté des Sciences de nombreux animaux, de sorte qu'il nous est facile de constater les variétés de forme ou les cas anormaux d'anatomie. Parmi eux nous avons remarqué de nombreux cas d'anomalies concernant les valvules mitrale et tricuspide du cœur de Mouton, les organes génitaux de Grenouille, les orifices génitaux des Écrevisses, etc., etc.

Or nous avons trouvé il y a six ans et conservé un Oursin adulte (*Toxopneustes lividus*) à symétrie nettement hexamère : six dents à la lanterne, six paires d'ambulacres buccaux, six zones ambulacraires, six plaques génitales, six plaques radiales, etc. Je n'ai pas mentionné cet Oursin hexamère, parce que j'ai pensé que cette anomalie était de peu d'importance parmi les cas nombreux de variabilité de forme ou d'anatomie constatés depuis douze ans dans mon service.

Je ne suis pas, du reste, le seul qui ait trouvé pareille monstruosité; M. Dauphin m'a montré, en décembre passé, un Oursin hexamère dans son service au P. C. N. Le fait est donc loin d'être unique. Du reste cette monstruosité avait été déjà signalée en 1885 par Haacke (W.) [1], chez un Oursin du genre *Galerites* (*G. albogalerus?*) et chez un *Amblypneustes* et ensuite par Bateson (W.) en 1894 [2].

Les cas d'hexamérie chez les Oursins sont donc relativement nombreux. Le très intéressant travail de M. Yves Delage, attribuant à une origine *exclusivement* chimique ce cas de variation, m'a décidé à faire aussi mention d'Oursins d'espèces variées, hexamères, ayant fort probablement une origine différente.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la graisse des vins.* Note de MM. E. **Kayser** et E. **Manceau**, présentée par M. Müntz.

En poursuivant les recherches qui ont fait l'objet de nos deux Notes du 19 mars et du 23 juillet 1906, nous avons reconnu l'existence de deux groupes de ferments de la graisse.

---

(1) Haacke (W.), *Zool. Anz.*, 1885, p. 505.

(2) Bateson (W.), *Materials for study of variation*, chap. XVII, p. 445 : *Case of total variation to a 6-rayed form of Echinoidea*. London, 1894.

Les germes du premier groupe y ont été décrits. Ils se présentent en chaînes presque rectilignes, se multiplient très facilement dans notre milieu artificiel sucré et peptoné, et résistent à des acidités assez élevées, variables suivant les milieux. La lévulose est attaquée plus rapidement que les autres sucres.

Les microorganismes du second groupe, tout en offrant, comme les premiers, la forme élémentaire de bacilles courts, sont assemblés en chaînes très longues et contournées. Le liquide peptoné ne leur convient pas. Ils sont beaucoup plus sensibles à l'acidité. Ils opèrent plus activement avec le glucose.

M. Laborde avait déjà signalé deux ferments de la graisse, dont l'un préférait la lévulose et l'autre le glucose ([1]).

Pour les germes des deux groupes, les produits de la fermentation sont ceux que nous avons fait connaître et les rapports entre les poids de ces produits varient dans le même sens avec la composition des milieux.

Nous avons encore connu que certains microorganismes aréobies jouent un rôle très important dans la maladie des vins filants, non seulement parce qu'ils déterminent ou facilitent la multiplication des germes anaérobies de la graisse, en les protégeant contre l'action de l'air, mais aussi parce qu'ils forment avec ces germes de véritables associations, dont nous avons observé le développement dans des conditions et dans des milieux où la multiplication de l'un, au moins, des germes associés, ensemencé seul, ne pourrait s'effectuer.

Les germes étrangers peuvent modifier la préférence des ferments de la graisse pour certains sucres; ainsi les ferments du premier groupe attaquent plus rapidement tantôt la lévulose et tantôt le glucose, suivant les aérobies qui les accompagnent.

Au nombre de ces microorganismes, nous avons trouvé des levures, des mycodermes et quatre aérobies déjà signalés par l'un de nous comme causes du *bleu* des vins de Champagne ([2]).

Ces quatre derniers germes, dont nous avons constaté l'existence dans des vins d'origines très diverses, comprennent un bacille, deux *Coccus* et une sarcine. Ils n'ont pas encore été décrits comme germes d'altération des vins, à l'exception, cependant, d'un *Coccus* très petit que nous pourrons proba-

---

([1]) *Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* 1904.

([2]) E. Manceau, *Sur le* Coccus anomalus *et la maladie du* bleu *des vins de Champagne* (*Comptes rendus,* 29 juillet 1907).

blement identifier avec un *Coccus* désigné par MM. Mazé et Pacottet sous le nom de *Coccus anomalus* (¹).

Nous avons pu rendre filants des vins ensemencés avec une culture pure des ferments de la graisse, aussi bien par les ferments du premier groupe que par ceux du second groupe, mais nous n'avons pas encore observé cette fermentation pure, ni même à peu près pure, dans les nombreux vins accidentellement filants que nous avons examinés.

La graisse des vins est ordinairement une altération complexe, causée par le développement d'un certain nombre de germes, dont les uns, qui dominent dans le vin, ont pour rôle de permettre et de faciliter la multiplication des ferments spécifiques de la graisse, multiplication qui serait bien souvent impossible pour le ferment pur.

OCÉANOGRAPHIE. — *Diminution de salure de l'eau de mer filtrée à travers du sable.* Note de M. **J. Thoulet.**

Les hydrographes et océanographes du XVIIe et du XVIIIe siècle (le P. Fournier, *Hydrographie,* 1643, p. 474) admettaient qu'un vase de terre vide bouché avec de la cire, immergé dans la mer, était remonté rempli d'eau douce. Marsigli, le fondateur de l'Océanographie (*Histoire physique de la mer,* 1725, p. 33), après avoir fait passer de l'eau de mer à travers de la terre de jardin ou du sable, préalablement lavés, dans une série de 15 vases ouverts et disposés en cascade, a cru constater, par l'aréomètre et par pesées de volumes égaux, une diminution de la densité et du goût salé. J'ai entendu fréquemment des pêcheurs et des marins affirmer la réalité du phénomène.

J'ai repris l'expérience de la façon suivante :

Un tube en verre cylindrique de 33^{mm} de diamètre, haut de 1^{m}, maintenu vertical et mis en communication à sa partie inférieure avec un petit ballon, a été rempli sur une hauteur de 40^{cm} avec 525^{g} de sable quartzeux provenant des dunes d'Arcachon, préalablement passé à l'acide, lavé et calciné. On a alors achevé de remplir le tube avec de l'eau de mer.

Les 117 premiers centimètres cubes d'eau filtrée ont été recueillis, puis les 118^{cm}

(¹) P. Mazé et P. Pacottet, *Sur les ferments des maladies des vins et spécialement sur le* Coccus anomalus *et la maladie du* bleu *des vins de Champagne* (*Comptes rendus,* 8 juillet 1907).

passés ensuite; les 546$^{cm^3}$ suivants ont été rejetés et enfin les derniers 99$^{cm^3}$ recueillis. La filtration s'est effectuée naturellement. L'eau de mer primitive et les trois prises d'essai ont eu leur densité mesurée au pycnomètre à la température de 0°; on y a ensuite dosé les halogènes par une solution titrée d'azotate d'argent et le poids pour 1000 d'acide sulfurique par précipitation avec du chlorure de baryum.

	Densité à 0°.	Halogènes pour 1000.	Acide sulfurique pour 1000.
Eau initiale	1,02842	19,57	2,186
1re prise d'essai	1,02825	19,43	2,190
2e prise d'essai............	1,02836	19,51	2,179
3e prise d'essai............	1,02842	19,58	2,189

La densité a donc diminué dès le début de la filtration pour revenir aussitôt à sa valeur primitive; il en a été de même des halogènes. Les variations de l'acide sulfurique ont été insensibles, car les différences constatées sont dans les limites de l'erreur expérimentale, évaluée à 0,01 pour ce genre de dosage.

La diminution de salure de l'eau de mer, très faible en soi, se borne par conséquent aux toutes premières portions filtrées et se réduit au phénomène de la fixation par attraction moléculaire des sels dissous dans un liquide au contact d'un corps solide quelconque chimiquement inerte. Ces phénomènes ont été étudiés par moi depuis longtemps déjà, à l'aide d'autres méthodes (*Comptes rendus*, 1885 et 1894).

On connaît des exemples d'équipages naufragés sur certains atolls du Pacifique, déserts, dénués de végétation et élevés à peine de quelques décimètres au-dessus des flots, qui ont trouvé de l'eau suffisamment douce pour être potable en creusant quelques trous très peu profonds à travers le sable corailler. L'expérience montre que cette eau douce ne provient pas, comme on le pensait, de l'eau de mer environnante dessalée par son passage à travers le sable, mais des pluies qui, tombant parfois sur ces îlots, ont imbibé le sable et ont été protégées par lui contre l'évaporation et contre le mélange avec l'eau de mer. Les petits puits des atolls présentent donc de grandes analogies avec les puits à marées de nos contrées.

M. **Francisco-José Duarte** adresse un Mémoire contenant le *Calcul de* π *avec* 200 *chiffres*, par la formule de Machin.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 30 décembre 1907.

Comptes rendus des séances de la quatrième Conférence générale des Poids et Mesures, réunie à Paris en octobre 1907. Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-4°. (Hommage de M. Becquerel.)

Les récents progrès du Système métrique, Rapport présenté à la quatrième Conférence générale des Poids et Mesures, réunie à Paris en octobre 1907, par Ch.-Ed. Guillaume. Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-4°. (Présenté en hommage par M. Becquerel.)

R. Osservatorio di Catania. *Catalogo astrofotografico* 1900,0 : *Zona di Catania fra le declinazioni* + 46° *e* + 55°; Vol. V, parte 1ª : *Declinazione* + 50° *a* 52°; *ascensione retta* 0^h *a* 3^h. Catane, 1907; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Bigourdan.)

Les progrès de la Paléobotanique de l'ère des Gymnospermes, par M. Zeiller, Membre de l'Institut. (Extr. de *Progressus rei botanicæ,* publié par l'*Association internationale des Botanistes,* t. II, p. 171-226.) Iéna, Gustav Fischer, 1907. (Hommage de l'auteur.)

Exposition coloniale de Marseille, 1906. *Les ressources agricoles et forestières des colonies françaises,* par Henri Jumelle. Marseille, Barlatier, 1907; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Gaston Bonnier.)

S. A. S. le Prince de Monaco présente les deux Cartes suivantes :

Carte des gisements de coquilles comestibles de la côte comprise entre l'embouchure de la Loire et le goulet de Fromentine, dressée par Joseph Guérin-Ganivet; la Carte représente l'état des gisements en août 1906. Paris, imp. Erhard frères; 1 feuille in-plano.

Carte des gisements de coquilles comestibles de la côte de la Vendée comprise entre le goulet de Fromentine et la baie de l'Aiguillon, dressee par Joseph Guérin-Ganivet; la Carte représente l'état des gisements en août 1906. Paris, imp. Erhard frères; 1 feuille in-plano.

Annales de l'Observatoire d'Astronomie physique de Paris, sis Parc de Meudon (Seine-et-Oise), publiées par J. Janssen, Membre de l'Institut; t. III, fasc. 2. Paris, Gauthier-Villars, 1907; 1 fasc. in-4°.

Mémoires de la Société géologique de France. Paléontologie; t. XV, fasc. 1, feuilles 1 à 6, planches I à VI. Paris, 1907; 1 fasc. in-4°.